



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**“DESARROLLO DE DISPOSITIVOS TiO_2 / PTB7:PC₇₀BM
MODIFICADOS CON ÓXIDO DE GRAFENO Y
NANOPARTÍCULAS DE PLATA”**

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:
M. EN C. GUILLERMO IVÁN GARCÍA ALVARADO

TUTOR PRINCIPAL:
DR. RODRIGO ALONSO ESPARZA MUÑOZ
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
CO-TUTOR:
DR. JOSÉ SANTOS CRUZ.
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

COMITÉ TUTOR:
DR. RAMIRO PÉREZ CAMPOS.
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
DRA. SANDRA ANDREA MAYÉN HERNÁNDEZ.
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

CIUDAD DE MÉXICO, ABRIL 2020



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Agradecimientos

Agradezco primeramente a Dios, por haberme permitido disfrutar más experiencias nuevas durante estos años que duro la instrucción teórica, práctica del Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales (PCeIM) y concluir con la investigación.

Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), al Centro de Física Aplicada Y Tecnología Avanzada (CFATA) por darme la oportunidad de estudiar el PCeIM.

Agradezco al CONACYT por el apoyo económico proporcionado, para poder llevar a buen puerto los estudios y la investigación.

Agradezco al Dr. Rodrigo Alonzo Esparza Muñoz por haber creído desde el principio y hasta el final en mí y en el proyecto que desarrollamos, por debatir, orientarme en la caracterización y análisis de los materiales junto con los resultados obtenidos.

Agradezco al Dr. José Santos Cruz por mantener la confianza en mí, por cuestionarme en los resultados correspondientes en el desarrollo del dispositivo fotovoltaico, por enfocarme en los momentos más delicados que debí afrontar para seguir aprendiendo.

Agradezco a la Dra. Sandra Andrea Mayén Hernández y al Dr. Ramiro Pérez Campos por aportar con su conocimiento, experiencia e ideas al proyecto cada semestre cursado en el PCeIM.

Agradezco a mi Familia por los cuidados, el apoyo, la preocupación, el cariño, la comprensión, las alegrías, los momentos inolvidables y por siempre estar juntos.

Agradezco el tiempo y dedicación que tuvieron mis profesores, mis compañeros de clase, mis amigos, mis tíos, mis primos y conocidos para compartir nuevas experiencias que me han forjado durante el estudio del PCeIM.

Agradezco a los técnicos de los equipos de caracterización, al Dr. Eric Mauricio Rivera Muñoz, la Dra. Beatriz Millán Malo, por dedicar el tiempo necesario para obtener los resultados de las caracterizaciones.

Agradezco a todas las personas con quienes pude compartir una experiencia, una conversación, un nuevo conocimiento, una alegría, una tristeza, una sonrisa, una mirada, un abrazo, todo.

Gracias atentamente Guillermo Iván García Alvarado.

Resumen

En el presente trabajo de investigación se muestran los resultados obtenidos al desarrollar diferentes dispositivos orgánicos e inorgánicos fotovoltaicos siguiendo la configuración superestrato y superestrato invertida, para esto se desarrolló el dispositivo orgánico fotovoltaico patrón siguiendo la siguiente estructura Vidrio / $\text{SnO}_2\text{:F}$ / TiO_2 / PTB7:PC₇₀BM / MoO_3 / Ag que sirvió de referencia, el segundo dispositivo orgánico fotovoltaico se modificó con nanopartículas de plata en la capa activa, el tercer dispositivo orgánico fotovoltaico se modificó con óxido de grafeno en la capa activa para comparar el rendimiento entre estos tres dispositivos, finalmente se desarrolló el dispositivo inorgánico fotovoltaico siguiendo la siguiente estructura Vidrio / $\text{SnO}_2\text{:F}$ / CdS / CdTe / Cu / Au para mostrar la ventajas y desventajas para desarrollar dispositivos orgánicos e inorgánicos en laboratorio.

Para desarrollar estos dispositivos, primero comenzamos con el dispositivo orgánico fotovoltaico patrón, para esto se varió el espesor de la película de TiO_2 en relación con dilución de la solución de TiO_2 : etanol (1:0, 1:4, 1:10, 1:15) obteniendo un mejor rendimiento en la relación 1:4 (TiO_2 : etanol), después de obtener este dispositivo, se modificó el tiempo de tratamiento térmico de la capa de TiO_2 , los cuales fueron variando 30 minutos, 1, 2 y 3 horas, los experimentos nos mostraron la más alta eficiencia con 3 horas de tratamiento térmico. Después de estos resultados se decidió variar la temperatura de tratamiento térmico de la capa transportadora de electrones (ETL, capa TiO_2), las cuales fueron 350, 450 y 550 °C, esta variación nos arrojó como resultado un rendimiento máximo del dispositivo fotovoltaico a la temperatura de tratamiento térmico en 550 °C, finalmente variamos la capa transportadora de huecos (MoO_3) con relación a la cantidad de material depositado, en nuestro caso 3, 4, 5, 6, 7 mg y los resultados muestran la máxima eficiencia del dispositivo fotovoltaico patrón en 4 mg.

Con el dispositivo orgánico de referencia desarrollado se comenzó con la integración de las nanopartículas y el óxido de grafeno en la capa activa del dispositivo fotovoltaico, para esto se integró por separado el PTB7 con nanopartículas de plata y el PTB7 con óxido de grafeno para depositarse como capa

activa de los dispositivos orgánicos fotovoltaicos correspondientes. Los resultados nos muestran un menor desempeño al integrar los materiales en la capa activa y se determinaron las condiciones de máxima eficiencia del dispositivo fotovoltaico con relación 1:4 (TiO_2 : etanol) a $550\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 horas al desarrollar la capa ETL y con el espesor de 4 mg de depósito de MoO_3 como capa transportadora de huecos (HTL), alcanzando la eficiencia de $\eta = 2.22\%$.

Por último se desarrolló el dispositivo inorgánico fotovoltaico, para esto primero se depositó la capa buffer de Sulfuro de Cadmio (CdS) sobre el sustrato óxido de estaño impurificado con flúor (FTO) por el método de Baño Químico (CBD), después se deposita la capa absorbente formada por Teluro de Cadmio (CdTe) mediante la técnica de Sublimación por Espacio Cercano (CSS) con una diferencia de temperatura de la fuente y el sustrato de $550 - 650\text{ }^\circ\text{C}$, posteriormente se sometió a tratamiento térmico en vapores de Dicloruro de Cadmio (CdCl_2) para la activación de la capa absorbente variando las temperaturas de $370 - 410\text{ }^\circ\text{C}$, donde el mejor rendimiento se alcanzó a la temperatura de $410\text{ }^\circ\text{C}$, finalmente se generó el contacto posterior constituido por cobre y oro (Cu / Au , 3 / 80 nm). La última variación para encontrar el máximo rendimiento del dispositivo inorgánico fue variar la presión del depósito de la capa absorbente CdTe , la cual se varió 0.3, 0.5, 1 y 3 Torr, donde la mayor eficiencia alcanzada fue $\eta = 10.5\%$ y se logró con la presión de 3 Torr, a $550 - 650\text{ }^\circ\text{C}$ de temperatura de depósito y $410\text{ }^\circ\text{C}$ temperatura de tratamiento térmico.

Summary

In this research, we showed results about three different organic solar cells (OSC) those followed the invert superstrate configuration soda lime / SnO₂:F / TiO₂ / PTB7:PC₇₀BM / MoO₃/ Ag, so the first OSC was named “patrón” as a reference, the second OSC was modified with silver nanoparticles as active layer and the last one was modified with graphene oxide as active layer to compare performance between three devices.

To get these devices, first we started with “patrón” device, so we deposited titanium oxide (TiO₂) as relation 1:0, 1:4, 1:10, 1:15 between TiO₂ and ethanol, the best OSC was in relation 1:4, after that we modified the time in annealing treatment in TiO₂ layer, that time was 30 minutes, 1, 2 and 3 hours, the improvement was gotten with 3 hours in annealing treatment on TiO₂ layer, so we decided to make a variation in annealing treatment temperature using 350, 450 and 550 °C and the best performance was with 550 °C in annealing treatment on TiO₂ layer, we continued with hole transport layer, so we modified thickness MoO₃ in that part we deposited 3, 4, 5, 6, 7 mg as thickness variation and these results showed the best PCE as “patrón” device using 4 mg like deposit,

So we used conditions to make a “patrón” device to finished the devices that was modified with silver nanoparticles and graphene oxide separately, for that we integrated PTB7 polymer with silver nanoparticles and graphene oxide in different solutions to use as deposit in the active layer in respective devices, these results showed less performance in modified devices to compare “patrón”, silver nanoparticles devices and graphene oxide device, and finally the best performance in PCE was the device using 1:4 relation (TiO₂: ethanol), using 550 °C per 3 hours in annealing treatment on ETL and 4 mg of MoO₃ that was deposited as HTL, achievement $\eta = 2.22\%$ of efficiency.

Finally, the inorganic photovoltaic device was developed, for this, the Cadmium Sulfide (CdS) was deposited like buffer layer on fluorine tin oxide (FTO) by Chemical Bath Deposition (CBD), after the absorber layer was deposited by Close

Space Sublimation (CSS) to form Cadmium Telluride (CdTe) with 550 – 650 °C in substrate and source respectively, subsequently the activation of absorbent layer was using Cadmium Chloride (CdCl₂) and with varying temperature from 370 to 410 °C, where the best performance was in 410 °C and finally we made the last contact using copper and gold (Cu / Au, 6 / 80 nm). The last variation to find the maximum performance of the inorganic solar cell was pressure varied to deposit of the absorbent layer CdTe, which was varied from vacuum, 0.3, 0.5, 1 and 3 Torr, where the highest efficiency achieved was $\eta = 10.5 \%$ with 410 °C of heat treatment.

Justificación

Basándonos en las eficiencias obtenidas a nivel laboratorio para dispositivos fotovoltaicos de segunda ^[1] y tercera generación ^[2,3,4], el presente trabajo se enfoca en dos estructuras, la estructura superestrato invertida: ánodo (FTO) / capa ETL / capa activa / capa HTL / cátodo, para los dispositivos orgánicos fotovoltaicos y la estructura superestrato cátodo (FTO) / capa buffer / capa absorbente / ánodo para los dispositivos inorgánicos fotovoltaicos.

Para los dispositivos orgánicos fotovoltaicos, la capa ETL (TiO_2) se deposita mediante el método de *spin-coating*, la capa activa está comprendida por el polímero semiconductor PTB7 tipo p y el fullereno PC_{70}BM material tipo n, esta capa activa es depositada por el método de *spin-coating*, en base en estas referencias de la estructura, la aportación que se desarrollará es modificar al semiconductor PTB7 tanto con óxido de grafeno como con nanopartículas de plata (AgNPs), y así comparar el rendimiento entre un dispositivo orgánico fotovoltaico construido con un óxido de grafeno, otro dispositivo orgánico fotovoltaico construido con nanopartículas de Ag y el dispositivo orgánico fotovoltaico sin impurificar el polímero semiconductor PTB7.

Para los dispositivos inorgánicos fotovoltaicos, la capa buffer (CdS) actúa como semiconductor tipo n, se deposita mediante Baño Químico (CBD), la capa absorbente (CdTe) desempeña el rol de semiconductor tipo p formando la heteroestructura, se deposita mediante la técnica de Sublimación por Espacio Cercano (CSS) donde la contribución realizada fue la variación de la presión de depósito del CdTe, el desarrollo de los dispositivos proporcionara información de las ventajas y desventajas de construir dispositivos orgánicos e inorgánicos en laboratorio.

Objetivo General

Desarrollar dispositivos orgánicos e inorgánicos fotovoltaicos para mejorar su rendimiento, modificando la capa activa con óxido de grafeno y/o nanopartículas de Ag para los dispositivos orgánicos y estudiar el efecto de la variación de la presión y temperatura de depósito de la capa absorbente en los dispositivos inorgánicos.

Objetivos Particulares

- ✓ Desarrollar dispositivos orgánicos sin modificar su capa activa.
- ✓ Desarrollar dispositivos orgánicos modificados con óxido de grafeno en su capa activa.
- ✓ Sintetizar óxido de grafeno empleando la técnica Hummers mejorado.
- ✓ Integrar el óxido de grafeno en el polímero semiconductor PTB7.
- ✓ Desarrollar dispositivos orgánicos modificados con nanopartículas de plata en su capa activa.
- ✓ Sintetizar nanopartículas de plata por la técnica reducción química.
- ✓ Integrar las nanopartículas de Ag en el polímero semiconductor PTB7.
- ✓ Sintetizar y depositar del TiO₂.
- ✓ Depositar del contacto de MoO₃/Ag.
- ✓ Desarrollar dispositivos inorgánicos modificando el depósito de la heterounión de la capa absorbente.
- ✓ Estudiar el efecto de la temperatura de depósito de la capa activa de celdas solares inorgánicas con la configuración súper estrato.
- ✓ Estudiar el efecto de la presión de depósito de la capa activa de celdas solares inorgánicas con la configuración súper estrato.
- ✓ Caracterizar los dispositivos fotovoltaicos obtenidos para valorar su rendimiento.

Índice General

Capítulo 1 (Antecedentes)	1
1.1 Introducción	1
1.2 Situación Energética Actual	2
1.3 Celda Fotovoltaica	10
1.3.1 Celda Orgánica Fotovoltaica	13
1.3.2 Celda Inorgánica Fotovoltaica	13
Capítulo 2 (Conceptos)	14
2.1 Dispositivo Fotovoltaico	14
2.1.1 Semiconductor	18
2.1.2 Parámetros y Caracterización	20
2.2 Estructura de los Dispositivos Fotovoltaicos	25
2.2.1 Celda Orgánica Fotovoltaica	25
2.2.1.1 Nanomateriales (Nanopartículas de Plata)	34
2.2.1.2 Óxido de Grafeno	36
2.2.2 Celda Inorgánica Fotovoltaica	38
Capítulo 3 (Metodología)	41
3.1 Celdas Solares Orgánicas	41
3.1.1 Obtención de Materiales	41
3.1.2 Desarrollo del Dispositivo Orgánica Fotovoltaico	48
3.2 Celdas Solares Inorgánicas	53
3.2.1 Desarrollo del Dispositivo Inorgánico Fotovoltaico	53
3.3 Métodos de Caracterización	61
3.3.1 Simulador Solar	61
Capítulo 4 (Resultados y Discusión)	62
4.1 Celdas Solares Orgánicas	63
4.1.1 Dispositivos Orgánicos Fotovoltaico Patrón	63
4.1.1.1 Caracterización de las Películas Delgadas del Dispositivo Patrón	63
4.1.1.2 Caracterización Eléctrica del Dispositivo Orgánico Fotovoltaico Patrón	78
4.1.2 Dispositivo Orgánico Fotovoltaico Integrado con Nanopartículas de Plata (Ag)	90

4.1.2.1 Caracterización de las Nanopartículas de Plata y de la Capa Activa del Dispositivo Orgánico Integrado con Nanopartículas de Plata	90
4.1.2.2 Caracterización Eléctrica de los Dispositivos Fotovoltaicos Integrados con Nanopartículas de Plata (Ag)	94
4.1.3 Dispositivo Orgánico Fotovoltaico Integrado con Óxido de Grafeno	97
4.1.3.1 Caracterización del Óxido de Grafeno y de la Capa Activa Integrada con Óxido de Grafeno	97
4.1.3.2 Caracterización Eléctrica de los Dispositivos Orgánicos Fotovoltaicos Integrados Con Óxido de Grafeno	100
4.1.4 Comparación de los Dispositivos Orgánicos Fotovoltaicos	101
4.2 Dispositivo Inorgánico Fotovoltaico	106
4.2.1 Variación de la Presión de Depósito del CdTe	106
4.2.1.1 Caracterización Estructural y Morfológica	106
4.2.1.2 Análisis de Composición	110
4.2.1.3 Caracterización Eléctrica de los Dispositivos Inorgánicos Fotovoltaicos con Tratamiento Térmico a diferentes Temperaturas	111
4.2.1.4 Caracterización Eléctrica de los dispositivos Inorgánicos Fotovoltaicos Depositados a Diferentes Presiones	113
4.2.1.5 Caracterización Óptica	114
4.3 Ventajas y Desventajas de los Dispositivos Orgánicos e Inorgánicos Fotovoltaicos Desarrollados en Laboratorio	116
Capítulo 5 (Conclusiones)	118
Capítulo 6 (Referencias)	120
Anexo 1 (Publicaciones)	128

Índice de figuras

Figura 1.1 Evolución en millones de toneladas en su equivalente en petróleo (Mtoe) generadas a nivel mundial	3
Figura 1.2. Millones de toneladas en su equivalente en petróleo (Mtoe) de consumo por región	4
Figura 1.3 Millones de toneladas en su equivalente de petróleo (Mtoe) generadas en México	5
Figura 1.4 Millones de toneladas en su equivalente de petróleo (Mtoe) consumidas en México	6
Figura 1.5. Energía renovable en el mundo	7
Figura 1.6 Evolución de la capacidad instalada de energía renovable en México en los últimos 20 años	8
Figura 1.7 Modelo terrestre de la radiación solar	9
Figura 1.8 Capacidad instalada y capacidad de generación de energía fotovoltaica en México	10
Figura 1.9 Esquema de la tendencia de eficiencias 2018 de la NREL	12
Figura 2.1 Radiación solar incidente sobre la atmósfera terrestre (AM0) y sobre la superficie terrestre (AM1.5), radiación de cuerpo negro a 6000 K	16
Figura 2.2 Incidencia de la luz sobre la superficie terrestre	17
Figura 2.3 Bandas de energía de un a) aislante, b) semiconductor y c) metal	18
Figura 2.4 a) Capa activa de una celda solar inorgánica, b) Capa activa de una celda solar orgánica	19
Figura 2.5 Curva característica JV mostrando el V_{oc}	22
Figura 2.6 Curva característica JV mostrando la J_{sc}	23
Figura 2.7 Curva característica JV mostrando el FF	23
Figura 2.8. EQE de una celda solar FTO/TiO ₂ /PTB7:PC ₇₀ BM/MoO ₃ /Ag	25
Figura 2.9 Diagrama de bandas del dispositivo fotovoltaico completado	26
Figura 2.10 Estructura molecular del PTB7	33
Figura 2.11 a) Estructura molecular del PC ₆₀ BM y b) Estructura molecular del PC ₇₀ BM	34
Figura 2.12 Tipos de Nanopartículas sintetizadas por la ciencia	36

Figura 2.13 Modelos estructurales del óxido de grafeno	37
Figura 2.14 Estructura molecular Lerf y Klinowski	38
Figura 2.15 Gráfica de espesor de la capa absorbente para diferentes materiales empleados como material absorbente	40
Figura 3.1 Síntesis del Óxido de grafeno	43
Figura 3.2 Solución de nanopartículas de plata por reducción química	44
Figura 3.3. a) liofilizadora, b) nanopartículas de plata	45
Figura 3.4. Solución de TiO ₂ Mediante sol-gel precursora	46
Figura 3.5 Solución PTB7:PC ₇₀ BM: óxido de grafeno	47
Figura 3.6 Solución PTB7:PC ₇₀ BM: Ag Np's en agitación constante por 24 horas	48
Figura 3.7. FTO en mezcla crómica para su limpieza	49
Figura 3.8. Sustratos FTO limpios y almacenados	49
Figura 3.9. Sustratos vidrio/FTO/TiO ₂ en tratamiento térmico	50
Figura 3.10. Depósito del PTB7:PC ₇₀ BM	51
Figura 3.11. Depósito de la capa HTL	52
Figura 3.12 Depósito del ánodo (plata)	53
Figura 3.13. Tratamiento térmico a las celdas solares ya terminadas	54
Figura 3.14. Sustratos con película CdS crecida por CBD	56
Figura 3.15 Calefactores del equipo de CSS	57
Figura 3.16 Mascarilla de depósito del dispositivo inorgánico fotovoltaico	59
Figura 3.17 Cámara de la mufla para el ultimo tratamiento térmico	60
Figura 3.18 Medición de la curva JV en el simulador solar AM1.5	61
Figura 4.1 Difractograma del vidrio conductor SnO ₂ :F (FTO)	63
Figura 4.2 Morfología del cátodo FTO del dispositivo fotovoltaico	65
Figura 4.3 Difractograma TiO ₂ sobre porta muestras (vidrio Pilkington TEC 15) ...	66
Figura 4.4 Difractograma de la capa ETL sobre el sustrato FTO	67
Figura 4.5 Transmitancia de la película de TiO ₂ (ETL) sobre porta muestras (Vidrio Pilkington Tec 15)	68
Figura 4.6 Transmitancia de la película de TiO ₂ (ETL) sobre el sustrato FTO	69
Figura 4.7 Imágenes SEM de la morfología de la película de TiO ₂	70

Figura 4.8 Imágenes de microscopio de barrido de doble haz (FIB)	71
Figura 4.9 a) Imágenes SEM de la sección transversal del sustrato vidrio/SnO ₂ :F/TiO ₂ , b) Mapeo correspondiente al Oxígeno, c) Mapeo correspondiente al Titanio y d) Mapeo correspondiente a la superposición del Oxígeno y del Titanio	72
Figura 4.10 Espectro EDS del análisis químico del corte transversal de la película de TiO ₂	73
Figura 4.11 Absorbancia de la capa activa sobre sustrato porta muestras	74
Figura 4.12 Band gap de la capa activa mediante absorbancia	75
Figura 4.13 Excavación transversal del dispositivo fotovoltaico	75
Figura 4.14 Análisis del espesor del dispositivo fotovoltaico	76
Figura 4.15 Análisis Químico de la celda solar completa	77
Figura 4.16 Mapeo de los elementos que constituyen a la celda solar, a) Zona de análisis, b) ánodo (plata), c) cátodo (estaño)	78
Figura 4.17 Curva JV correspondiente a la variación de la concentración de TiO ₂	80
Figura 4.18 Datos de la curva JV correspondientes a la variación de concentración	81
Figura 4.19 Curva JV correspondiente a la variación del tiempo de tratamiento térmico del TiO ₂	82
Figura 4.20 Datos de la Curva JV correspondiente a la variación del tiempo de tratamiento térmico del TiO ₂	83
Figura 4.21 Curva JV correspondiente a la variación de la temperatura de tratamiento térmico del TiO ₂	84
Figura 4.22 Datos de la Curva JV correspondiente a la variación de la temperatura de tratamiento térmico del TiO ₂	85
Figura 4.23 Curva JV correspondiente a la variación la capa HTL (miligramos de MoO ₃ depositados)	86
Figura 4.24 Datos de la Curva JV correspondiente a la variación la capa HTL (miligramos de MoO ₃ depositados)	87
Figura 4.25 Eficiencia cuántica del dispositivo fotovoltaico patrón	88

Figura 4.26 Band gap de la capa activa partiendo de la EQE	89
Figura 4.27 Patrón de difracción de las nanopartículas de plata (Ag) sintetizadas	91
Figura 4.28 Espectro de EDS del análisis químico de las nanopartículas de plata (Ag)	92
Figura 4.29 Imagen SEM de las nanoparticulas de plata (Ag)	93
Figura 4.30 Absorbancia de la capa activa del dispositivo fotovoltaico impurificado con nanopartículas de plata (Ag) wt%	94
Figura 4.31 Curva JV del dispositivo fotovoltaico integrado con nanopartículas de plata (Ag) wt%	95
Figura 4.32 Datos de la Curva JV del dispositivo fotovoltaico integrado con nanopartículas de plata (Ag) wt%	96
Figura 4.33 Imágenes TEM del óxido de grafeno	98
Figura 4.34 Patrón de difracción electrones de área selecta (SAED) del óxido de grafeno	99
Figura 4.35 Absorbancia de la capa activa del dispositivo orgánico fotovoltaico integrado con óxido de grafeno	100
Figura 4.36 Curva JV del dispositivo fotovoltaico integrado con óxido de grafeno	101
Figura 4.37 Datos de la Curva JV del dispositivo fotovoltaico impurificado con óxido de grafeno	102
Figura 4.38 Curva JV de la comparación de los tres dispositivos orgánicos fotovoltaicos desarrollados durante la investigación	103
Figura 4.39 Datos de la Curva JV de la comparación de los tres dispositivos orgánicos desarrollados durante la investigación	105
Figura 4.40 Difractogramas de la capa absorbente CdTe depositadas a diferentes presiones	107
Figura 4.41 Morfología de los dispositivos inorgánicos fotovoltaicos crecidos a diferentes presiones	109
Figura 4.42 Análisis elemental de los dispositivos inorgánicos depositados a diferente presión	110

Figura 4.43 Curva JV del dispositivo inorgánico fotovoltaico a diferentes temperaturas de tratamiento térmico en la capa absorbente CdTe	111
Figura 4.44 Curva JV de dispositivos inorgánicos fotovoltaicos depositados a 410 °C a diferentes presiones la capa CdTe	113
Figura 4.45 Eficiencia cuántica externa de los dispositivos inorgánicos fotovoltaicos depositada la capa absorbente CdTe con 5×10^{-2} Torr y con 3 Torr	115
Figura 4.46 Determinación de la banda prohibida de la capa absorbente de los dispositivos inorgánicos fotovoltaicos mediante la EQ	116

Índice de Tablas

Tabla 1.1. Valores de área mínima para evaluar la eficiencia de los diferentes dispositivos fotovoltaicos	11
Tabla 2.1 Propiedades básicas y técnicas de depósito para TCO ^[55] (ITO, FTO, AZO, GZO)	27
Tabla 4.1 Propiedades eléctricas de la variación de la concentración de la capa ETL del dispositivo orgánico fotovoltaico patrón	81
Tabla 4.2 Propiedades eléctricas de la variación de tiempo de tratamiento térmico de la capa ETL del dispositivo orgánico fotovoltaico patrón	83
Tabla 4.3 Propiedades eléctricas de la variación de la temperatura de tratamiento térmico de la capa ETL	85
Tabla 4.4 Propiedades eléctricas de la variación de la capa HTL	88
Tabla 4.5. Propiedades eléctricas de dispositivos modificados con Nanopartículas de Plata (Ag)	97
Tabla 4.6. Propiedades eléctricas de dispositivo modificados con óxido de grafeno	103
Tabla 4.7. Propiedades eléctricas de la comparación de los dispositivos orgánicos fotovoltaicos	105
Tabla 4.8 Parámetros estructurales de la capa absorbente CdTe	108
Tabla 4.9 Propiedades eléctricas de los dispositivos inorgánicos en función de la temperatura	112
Tabla 4.10 Propiedades eléctricas de los dispositivos inorgánicos fotovoltaicos depositados a 410 ° con diferentes presiones la capa CdTe	114
Tabla 4.11 Ventajas y desventajas de los dispositivos fotovoltaicos desarrollados	116

Capítulo 1 (Antecedentes)

1.1 Introducción.

En las tres últimas décadas el desarrollo revolucionario de la nanociencia unida a la física, química, ciencia de materiales, ciencias biológicas, medicina, etc; ha brindado un nuevo entendimiento de la nanoescala, debido a esto la nanotecnología es llamada la tecnología del siglo XXI ^[5]. El enfoque de las investigaciones es de la exploración de las propiedades de las nanomateriales, he ahí la más fascinante naturaleza a desarrollar, partiendo de esto podemos planear la posible aplicación de éstas ^[5].

En este mismo periodo la colaboración de varias disciplinas antes mencionadas ha permitido la síntesis de varios materiales, haciendo posible la producción de diversos nanomateriales ^[6]. Un ejemplo es el grafeno, que es el material más delgado conocido en el universo y el más fuerte medido hasta el momento ^[7]. El grafeno es una hoja cuasi-bidimensional formada por la hibridación de los átomos de carbono y es la base para la construcción de otros importantes alotropos (elemento químico que puede representarse por estructuras moleculares diferentes) de carbono ^[7].

Partiendo del desarrollo nanotecnológico, tomando en cuenta qué, la mayor parte de la energía que se consume en el mundo es obtenida de los combustibles fósiles ^[8] (carbón, petróleo), la sostenibilidad de estas fuentes de energía por el continuo incremento en la demanda global de energía y además de la emisión de CO₂ producida al explotar estas fuentes de energía, producen un impacto negativo en el medio ambiente ^[9], el uso de fuentes de energía alternativas resulta una buena opción, por ejemplo el uso de las energías renovables ^[10] como lo es la energía fotovoltaica.

Las celdas fotovoltaicas desempeñan un rol importante en la generación de energía limpia y sostenible como una fuente de energía renovable ^[11], la primera generación de las celdas fotovoltaicas está basada en el silicio cristalino ^[12] obteniendo una eficiencia de conversión de energía (PCE) a nivel laboratorio de

25%^[13], sin embargo tenía un costo elevado el proceso de manufactura de la celda, la segunda generación está basada en películas delgadas de materiales semiconductores inorgánicos^[14], por ejemplo: el CuInGaSe₂ (CIGS) alcanzando una PCE en laboratorio de 22.3 %^[13], en esta generación se disminuyen los costos de manufactura de las celdas obteniendo una menor PCE, la tercera generación está compuesta por celdas basadas en semiconductores orgánicos y las celdas híbridas que combinan nanoestructuras de un semiconductor inorgánico y un material orgánico^[11], en estas celdas se ha logrado una PCE en laboratorio de 11.9%^[13] (celdas basadas en pigmentos), para esta generación la producción de los dispositivos es más rápida porque no se requieren elevadas temperaturas para depositar los materiales.

1.2 Situación Energética Actual.

La población a nivel mundial continúa incrementándose en un promedio de 1.26 % en los últimos 20 años^[15], debido a esto, se incrementó el consumo de energía mundial en 2.2 % en el 2017 comparado con el 0.9 % en promedio de los últimos 5 años^[9].

Energía Mundial.

En el año 2017, el petróleo sigue a la cabeza con el 34.8 %, el carbón 27.4 %, gas natural 22.9 %, hidroeléctrica 6.9%, nuclear 4.2 %, solar, eólica, geotérmica, etc; ver figura 1.1. las energías renovables alcanzaron el 3.8 %, estas energías se incrementan año con año debido al desarrollo, inversión en nuevas tecnologías, esto provoca la rentabilidad de las tecnologías, progreso científico-industrial, beneficio ambiental, mejoramiento de la sociedad^[9].

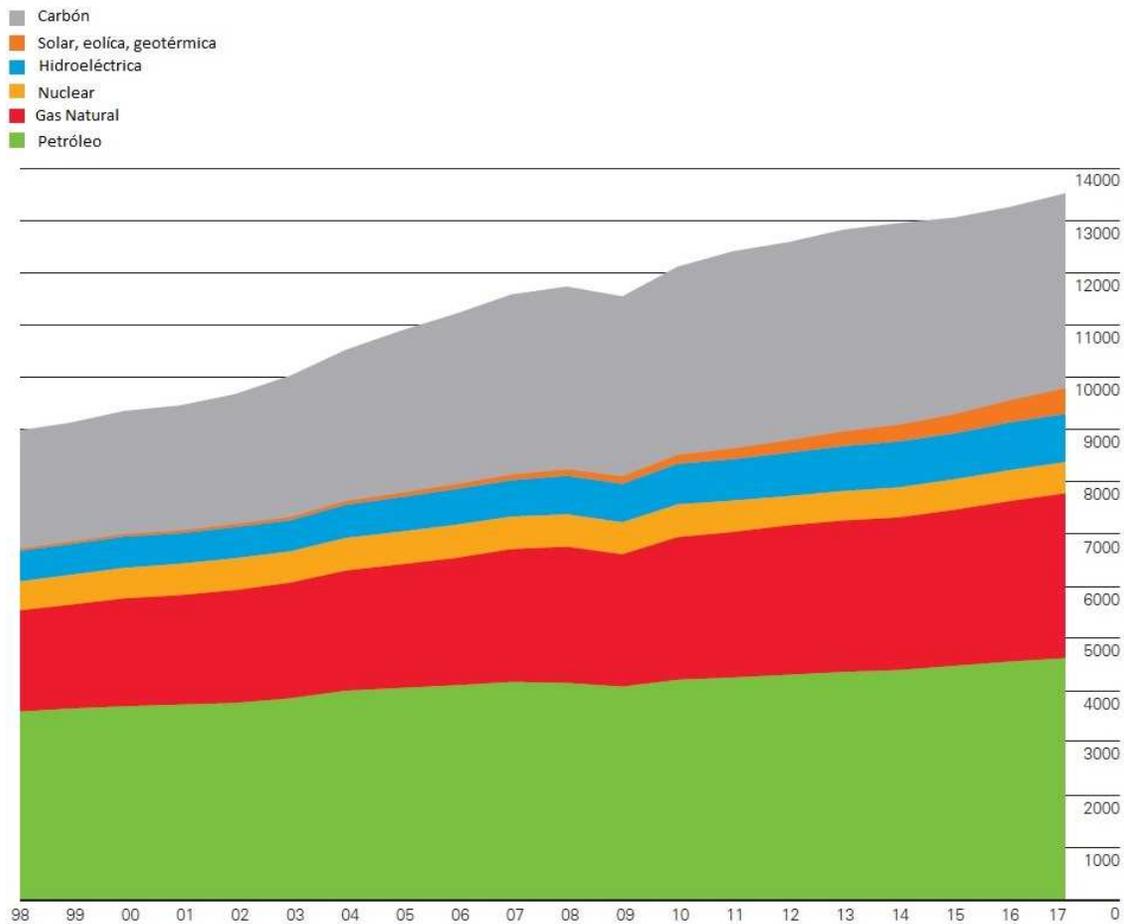


Figura 1.1 Evolución en millones de toneladas en su equivalente en petróleo (Mtoe) generadas a nivel mundial ^[15].

El consumo a nivel regional en América, Europa y Asia siguen utilizando el petróleo mayormente para abastecer la demanda de la población, en África la demanda de energía es mayormente abastecida por el carbón, enfocándonos en Norteamérica lugar geográfico donde pertenece México el consumo de energía es provisto por el petróleo en un 40 %, por el gas natural con un 29 %, por el carbón con un 13 %, por la nuclear con un 9 % y por la energías renovables 9 % (hidroeléctrica, solar, eólica, geotérmica, biomasa, etc) ^[15], ver figura 1.2.

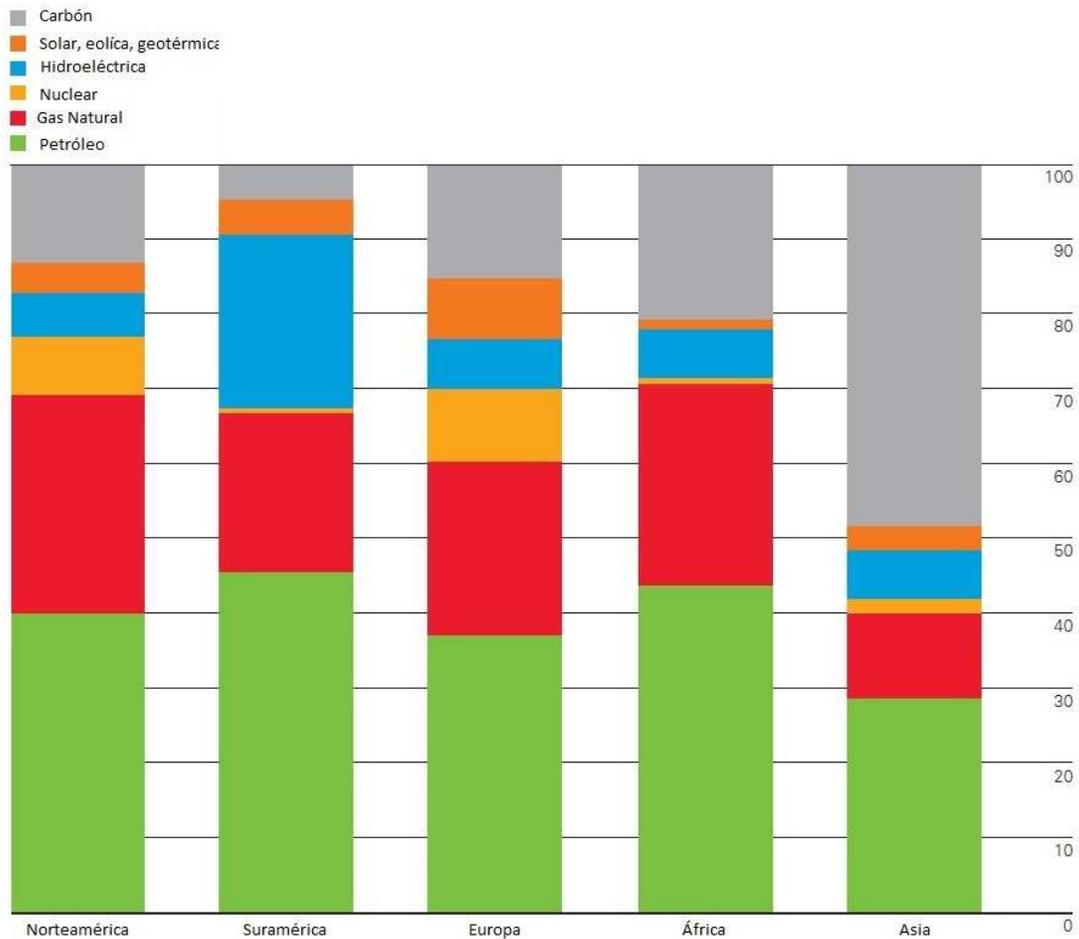


Figura 1.2. Millones de toneladas en su equivalente en petróleo (Mtoe) de consumo por región ^[15].

Energía en México.

México cuenta con abundantes fuentes de energía, como lo son las fuentes de energía no renovables (Petróleo) y las renovables (hidráulica, eólica, solar, etc) y continúa siendo un exportador de petróleo para el mundo ^[15]. Económicamente México es la segunda economía a nivel Latinoamérica y el décimo séptimo país a nivel mundial en paridad de poder adquisitivo, está clasificada entre los países con nivel de ingresos medio superior y el país ha tenido un crecimiento económico promedio en los últimos diez años ^[15] del 2.5 %.

México mantiene la generación de energía con combustibles fósiles, el petróleo genera el 68.7 %, el gas natural el 17.8 %, el carbón con el 4.1 %, las demás fuentes de energía generan al 9.4 % (biocombustibles, nuclear, hidroeléctrica, solar, geotérmica, eólica) [15], datos actualizados al 2015, ver figura 1.3.

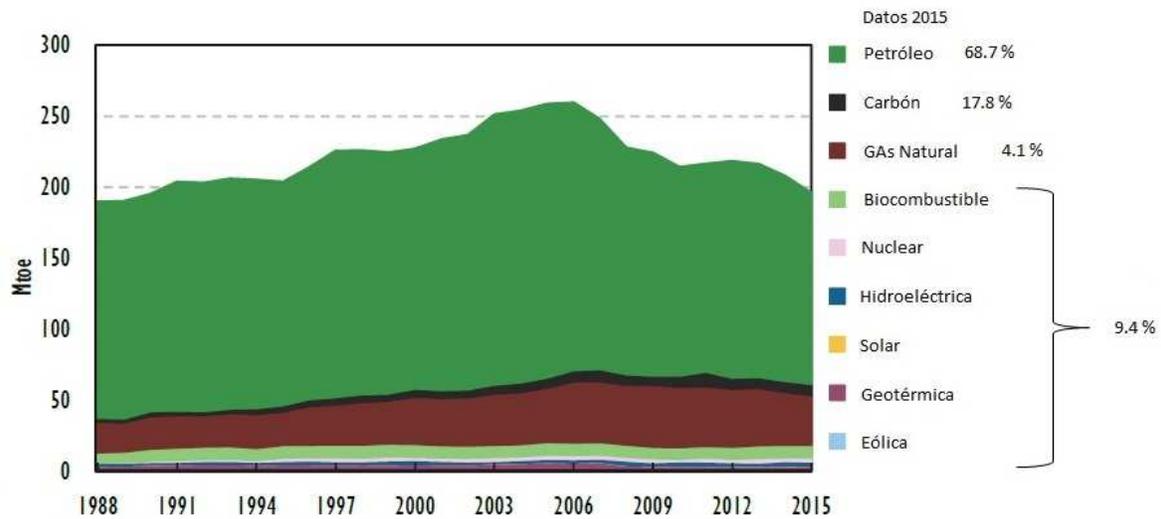


Figura 1.3 Millones de toneladas en su equivalente de petróleo (Mtoe) generadas en México [15].

EL consumo de energía en México mantiene un promedio del 5.1 % en los últimos 10 años, alcanzando el consumo de energía en transporte del 43.4 %, en la industria 33.6%, en los hogares (residencia) 15 % y el comercio 8%, datos actualizados al 2015, ver figura 1.4

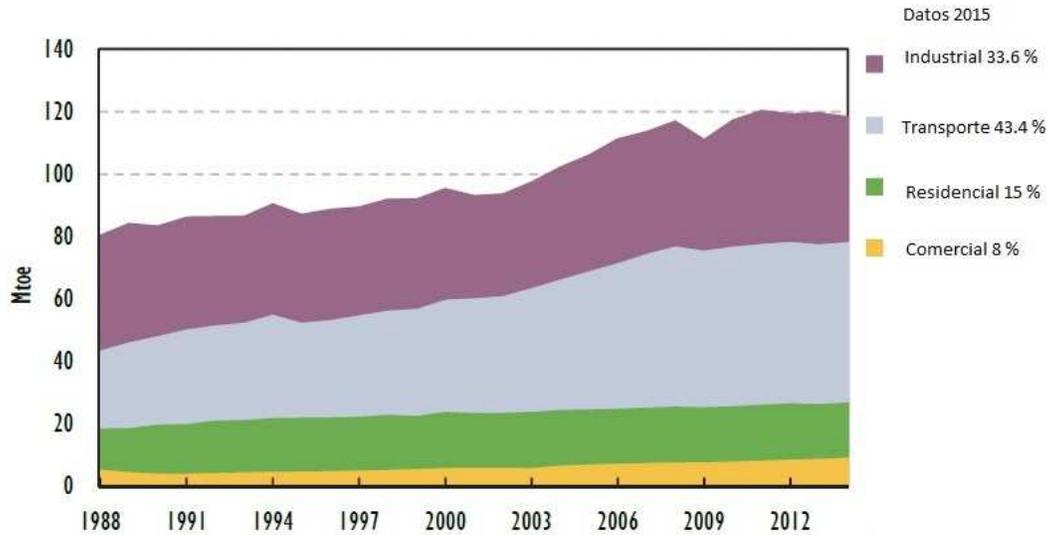


Figura 1.4 Millones de toneladas en su equivalente de petróleo (Mtoe) consumidas en México ^[15].

Energía Renovable.

La energía renovable se incrementa año con año esto derivado del aumento en la rentabilidad de las tecnologías de generación de energía renovable, gracias a las políticas de las economías en desarrollo las cuales han otorgado acceso al financiamiento para incorporar sistemas de generación de energía modernos, eficientes y amigables con el medio ambiente.

La agencia internacional de energía renovable (IRENA por sus siglas en inglés), publica cada año los datos actualizados de la capacidad instalada de energías renovables ^[16], la cual Asia participa con el 39.7 % de la capacidad instalada de generación de energía renovable, seguida de Europa con el 25.1 %, Norteamérica con el 16.6 %, Sudamérica con el 9.3 % (ver figura 1.5).

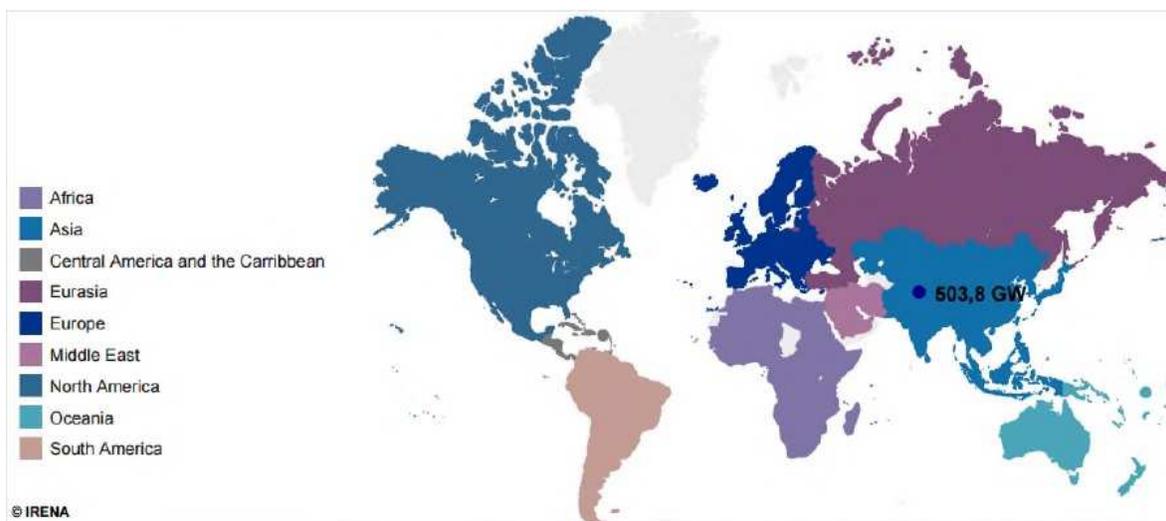


Figura 1.5. Energía renovable en el mundo ^[16].

La hidráulica continúa a la cabeza con el 61.5 % del total de la capacidad, seguido de la energía eólica con 21.2 %, la energía solar el 11.4 %, la bioenergía con el 5.2 % y la energía geotérmica y marina con el restante 0.7 %

Las inversiones mundiales de generación de energía renovable alcanzaron los “288.0 millones” de dólares en el 2015, este dinero fue principalmente para la generación de energía (70 % de la inversión) y es equivalente a 2.5 veces la inversión que se hace en empresas que emplean combustibles fósiles ^[16].

Energía Renovable en México.

En el 2015 en México la capacidad instalada de generación de energía mediante energías renovables se incrementó 6.6 % respecto al periodo 2014, alcanzando “17,140.4 MW” ^[16], esto representa el 25.2 % de la capacidad de generación total del país, en su mayor parte liderada por la energía hidroeléctrica, seguida de la eólica que juntas representan el 80 % de la capacidad instalada de energías renovables del México. En los últimos años la energía renovable más rentable ha

sido la energía eólica, la cual en los últimos 10 años se ha incrementado en promedio anualmente 104.7 % [16].

En la capacidad instalada para generar energía renovable sigue manteniendo la punta la energía hidroeléctrica con el 73 %, la eólica con el 17 %, la geotérmica con el 4.5, el bagazo (biomasa) con el 4 %, la fotovoltaica con el 1 % y el biogás con el 0.5 %, estos datos son correspondientes al 2015 ver figura 1.6 cabe destacar que en los últimos 10 años se ha comenzado a invertir en energía fotovoltaica [16].

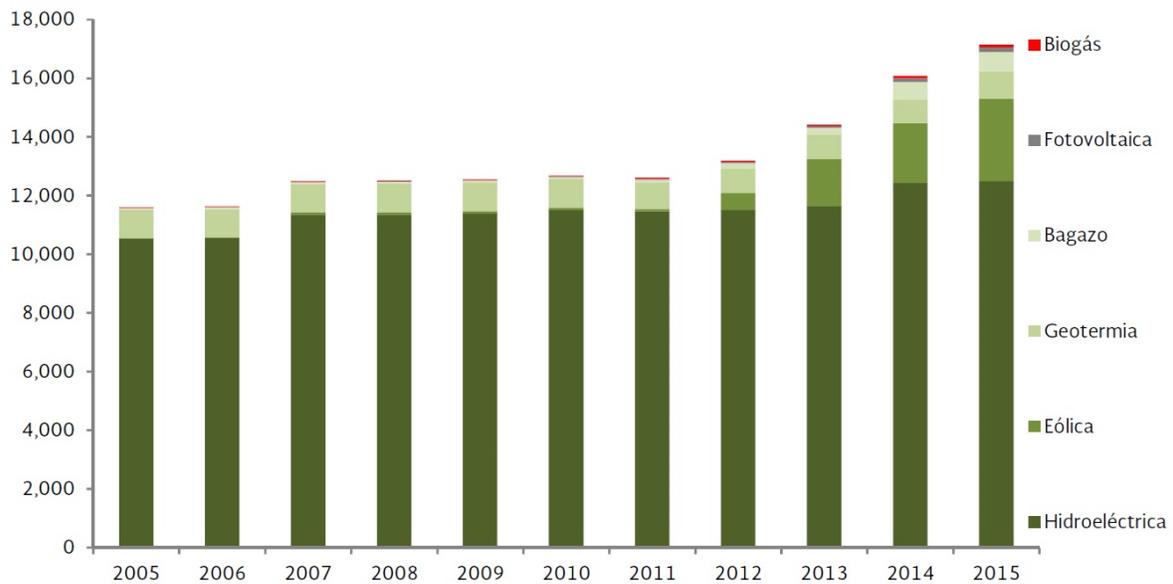


Figura 1.6 Evolución de la capacidad instalada de energía renovable en México en los últimos 20 años [16].

Energía Fotovoltaica en México.

La energía fotovoltaica en México ha tenido un repunte desde el 2011 debido al primer contrato para la instalación de la primera granja solar a gran escala, esto es debido al interés y el conocimiento de inversionistas por la zona geográfica del país como se puede observar en la figura 1.7, México se encuentra en una zona adecuada para la inversión e instalación de granjas o centrales solares [17].

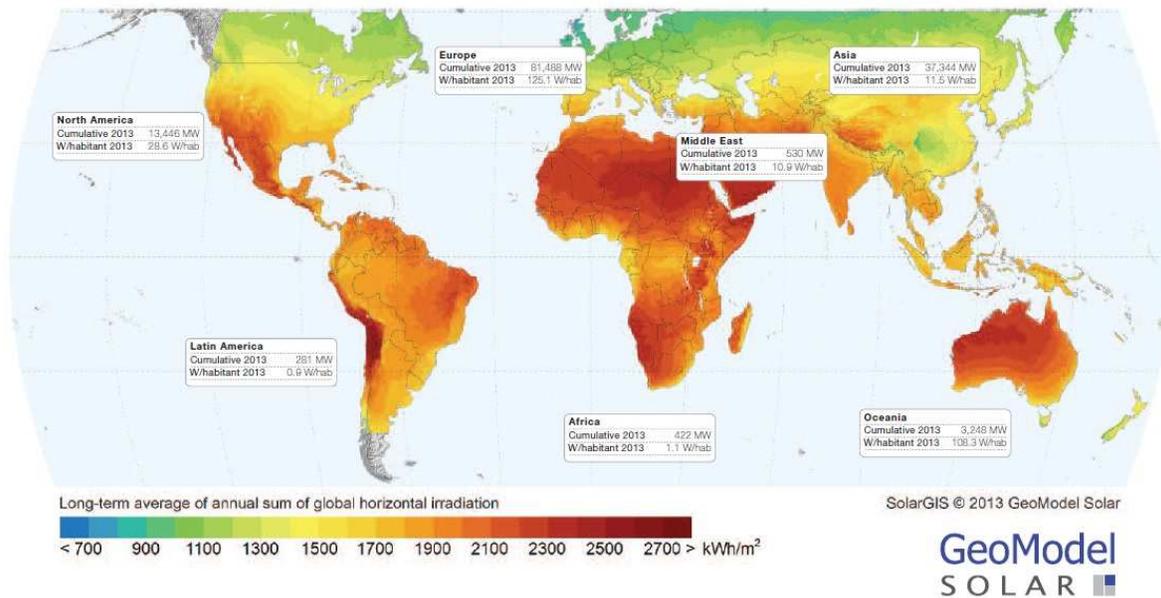


Figura 1.7 Modelo terrestre de la radiación solar [17].

Debido a esto la capacidad instalada y de generación se ha ido incrementando ver figura 1.8 y se proyecta que México [16] alcance la capacidad instalada de 6,900 MW y genere 12,700 GW.

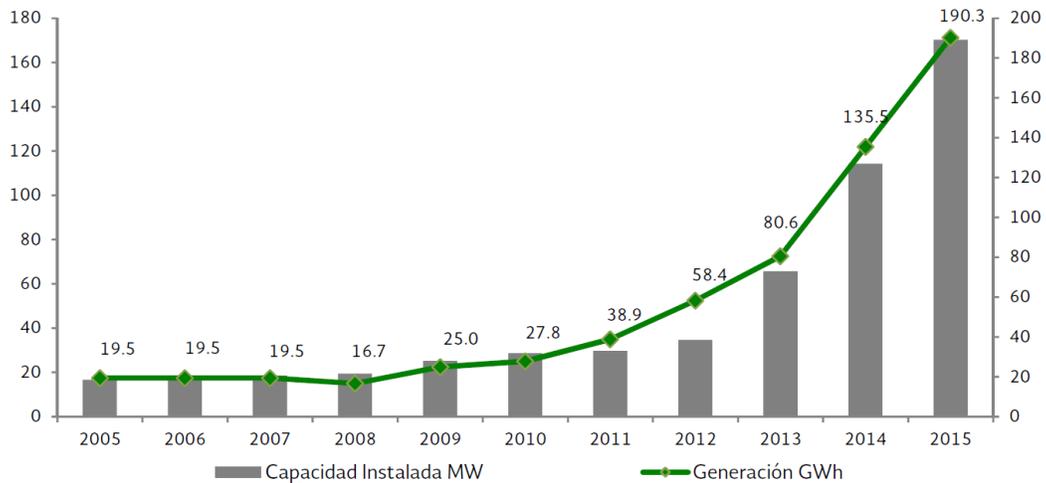


Figura 1.8 Capacidad instalada y capacidad de generación de energía fotovoltaica en México [16].

1.3 Celda Fotovoltaica.

Desde 1993 el progreso de los dispositivos fotovoltaicos se ha publicado cada seis meses de manera continua para mostrar la mejora en eficiencia de cada una de las tecnologías empleadas hasta en el desarrollo de los dispositivos fotovoltaicos. El criterio más importante que se toma en cuenta para incluir los resultados en las tablas es que la eficiencia debe ser medida por centros de prueba independientes al laboratorio de desarrollo del dispositivo [13], en el centro de pruebas se realiza una distinción entre tres definiciones de área de la celda:

1. Área total
2. Área de apertura
3. Área de iluminación asignada

Existen valores de área mínimos para cada tipo de dispositivo los cuales se muestran en la tabla 1.1.

Tabla 1.1. Valores de área mínima para evaluar la eficiencia de los diferentes dispositivos fotovoltaicos ^[18].

Tipo de dispositivo	Valor de área mínimo
Concentrador de celdas	0.05 cm ²
Una celda solar	1 cm ²
Modulo solar	800 cm ²

Los últimos criterios para evaluar la eficiencia de los dispositivos fotovoltaicos (solamente para los módulos y las celdas solares) son el tipo de semiconductores empleados para construir dichos dispositivos y son:

- I. Mono cristalino
- II. Poli cristalino
- III. Película delgada

En base a estos criterios, la National Renewable Energy Laboratory (NREL) mostró los siguientes resultados en el 2018 ver figura 1.9.

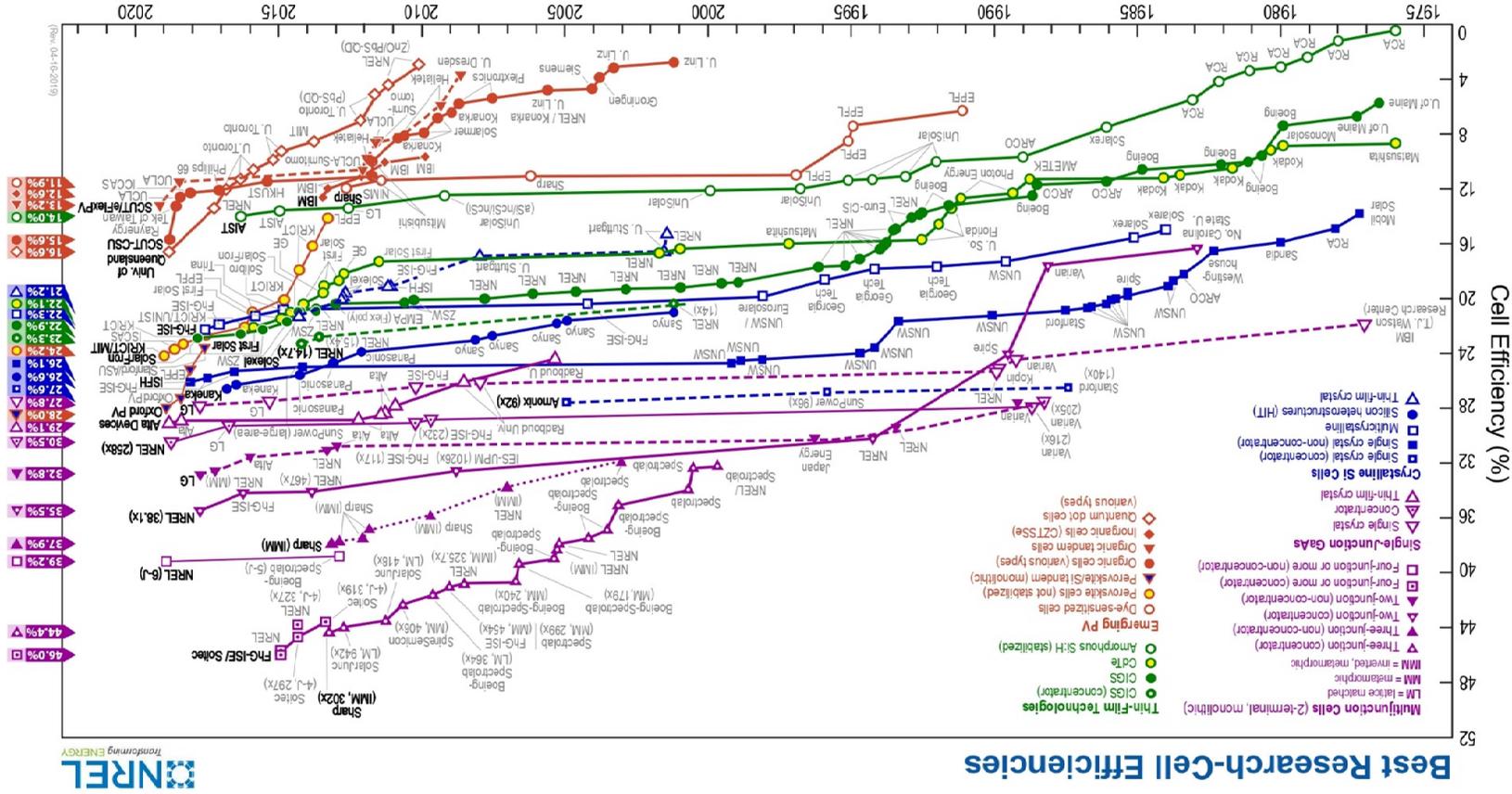


Figura 1.9 Esquema de la tendencia de eficiencias 2018 de la NREL [13].

1.3.1 Celda Orgánica Fotovoltaica.

En las décadas de los 70's y 80's, se desarrollaron algunos trabajos sobre módulos fotovoltaicos orgánicos ^[14], obteniendo una PCE muy baja ^[14]: $\eta = 10^{-6}\%$ esto debido a la baja concentración y movilidad de los portadores de carga. A partir del año 2000 se ha generado un nuevo interés por las celdas solares orgánicas, este interés es motivado principalmente porque se ha mostrado que la eficiencia cuántica de transferir un electrón de un polímero excitado hacia el carbono (C₆₀) es muy alta y muy rápida ^[14], además de todo el desarrollo tecnológico basado en componentes orgánicos como lo son los diodos emisores de luz orgánicos ^[14] (OLEDs).

Algunos años después del 2000, Shaheen ^[19] reportó una celda solar que alcanzo $\eta = 2.5 \%$, además Peumans ^[20] uso una capa generadora de excitones y así logro $\eta = 3.7 \%$, mostrando que la estructura bi-capa también logra generar energía. En los últimos años los dispositivos orgánicos superan $\eta = 4 \%$, mejorando la estructura denominada configuración superestrato convencional^{[21],[22]}, la cual está constituida por un ánodo ^[23] (TCO), una capa de transporte de huecos ^[23] (HTL), una capa activa ^[23], una capa de transporte de electrones ^[23] (ETL) y un cátodo ^[23], también algunos dispositivos superan la barrera $\eta = 7 \%$ esto debido al uso de la configuración invertida superestrato ^{[2],[3],[4]}, para esta configuración los electrodos se intercambian de sitio (el cátodo es ahora el ánodo y viceversa), además de los materiales para el ETL y el HTL también cambian para generar un contacto óhmico.

1.3.2 Celdas Inorgánicas Fotovoltaicas (CdTe).

El desarrollo de las celdas solares basadas en telururo de cadmio (CdTe) han tenido un gran éxito desde la obtención de una eficiencia de 6 % por Bonnet y Rabenhorst en 1972 ^[24], formando una heteroestructura basado en sulfuro de cadmio / telururo de cadmio (CdS/CdTe). A partir de estos resultados los avances han venido

desarrollándose hasta obtener una eficiencia de 16.5 % alcanzada por X. Wu en 2001 ^[25].

El Telururo de Cadmio (CdTe) sigue siendo un material semiconductor muy prometedor para el desarrollo de los dispositivos inorgánicos fotovoltaicos, gracias a que cuenta con una región de banda prohibida de 1.45 eV que es muy cercano al óptimo para la absorción del espectro visible (400 a 700 nm) ^[26], actualmente (10 de marzo de 2020) la eficiencia record desarrollada en laboratorio para una celda solar basadas en CdTe es de 22.1 % y para un módulo es de 20 %, estos records han sido alcanzados por la compañía First Solar ^[27] en las Estados Unidos de América.

La investigación de celdas solares basadas en CdTe han variado la estructura del sustrato para mejorar la eficiencia, sin embargo, mucha investigación sigue empleando la estructura del sustrato que ha obtenido un mejor rendimiento ^[25]. Existen varios métodos para el depósito del material semiconductor CdTe como lo es Sublimación por Espacio Cercano (CSS) ^[28], Baño Químico (CBD) ^[29], Sputtering ^[30], Evaporación Térmica ^[31], Electro Deposito ^[32].

Capítulo 2 (Conceptos)

En este capítulo se presentan los conceptos básicos para entender el funcionamiento del dispositivo fotovoltaico, partiendo de los materiales a utilizar, la estructura del dispositivo, el proceso de conversión de energía y las diferentes caracterizaciones para obtener eficiencia.

2.1 Dispositivo Fotovoltaico.

Celda Solar Fotovoltaica.

La celda solar fotovoltaica es un dispositivo formado principalmente por materiales semiconductores, que convierte la luz solar en energía eléctrica mediante el efecto fotovoltaico, la cantidad de energía que obtiene el dispositivo está determinada por:

1. La forma y el área del material utilizado
2. La intensidad de la luz solar
3. La longitud de onda de la luz solar

Los principales retos a afrontar son: la manera en que varía la luz solar en llegar a la superficie del planeta y un área mayor que ayude a recolectar la máxima cantidad de luz posible ^[33].

Efecto Fotovoltaico.

El efecto fotovoltaico fue descubierto por el físico francés Becquerel ^[34] en 1839, genero electricidad al iluminar un electrodo en una solución electrolítica con diferentes tipos de luz incluyendo luz solar, en este experimento uso principalmente electrodos de platino. Posteriormente Adams y Day ^[35] encontraron en 1877 el efecto fotoconductor en el selenio, donde observaron la generación de voltajes internos partiendo del calentamiento de los contactos de platino dentro de un cilindro

vítreo de selenio. Este experimento consistía en conocer si sería posible generar una corriente en el selenio por el simple hecho de iluminarlo y éste, fue el primer experimento del efecto fotovoltaico en un completo sistema de estado sólido.

Continuaron las investigaciones y 6 años después Fritts en 1883 ^[36], realizó un experimento donde comprimía el selenio fundido entre dos platos metálicos diferentes, de los resultados que obtuvo, observó que la corriente que se generaba si no la usaba inmediatamente, la podía almacenar o enviarla a una distancia en lugar de usarla. 48 años trascurrieron y en 1930 – 1933 Grondahl ^[37] tenía publicado 38 artículos sobre el óxido cuproso donde estudiaba el efecto fotoconductor de una capa de óxido cuproso depositada encima de cobre, y Bergmann ^[38] en 1931 publicó un dispositivo de selenio también para estudiar el efecto.

Espectro Solar.

El espectro de radiación emitida por nuestro sol, se asemeja al espectro de radiación de un cuerpo negro con una temperatura de 6000 K ^[39]. El espectro de radiación está compuesto por rayos X, ultravioleta (UV), luz visible e infrarroja (IR) ^[40], la radiación que incide sobre la superficie terrestre ronda entre 300 y 2000 nm, ver Figura 2.1.

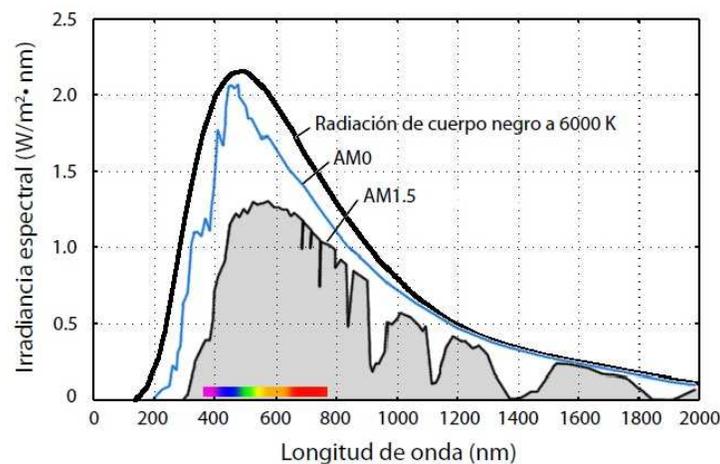


Figura 2.1. Radiación solar incidente sobre la atmósfera terrestre (AM0) y sobre la superficie terrestre (AM1.5), radiación de cuerpo negro a 6000 K ^[40].

La radiación solar que llega a la capa exterior de la atmósfera es llamada irradiancia solar total, la cual varía del orden del 3 % ^[41] porque la tierra gira alrededor del sol en una órbita elíptica. El promedio de la irradiancia solar total es llamada constante solar con un valor referencia de 1366.1 W/m² ^[42].

La absorción y dispersión dependen fuertemente de la trayectoria de la luz solar que atraviesa de la atmósfera, por ejemplo, si el sol brilla a un ángulo de 90 grados sobre la horizontal, por definición la luz viaja a través del aire masa 1 (AM1), ver Figura 2.3.B, esta posición es llamada zenith. Si el sol se encuentra a un ángulo Z desde el zenith el AM es mayor, asumiendo que la tierra sea plana obtenemos:

$$AM \approx \frac{1}{\cos Z} \quad (1)$$

La distribución del espectro de energía observada cuando el sol se encuentra a un ángulo de 48.2 grados con respecto al zenith corresponde al espectro AM1.5 ver Figura 2.2, con una irradiancia de 844 W/m² ^[42], para caracterizar las celdas solares se utiliza una irradiancia normalizada con un valor de AM1.5 de 1000 W/m² ^[42].

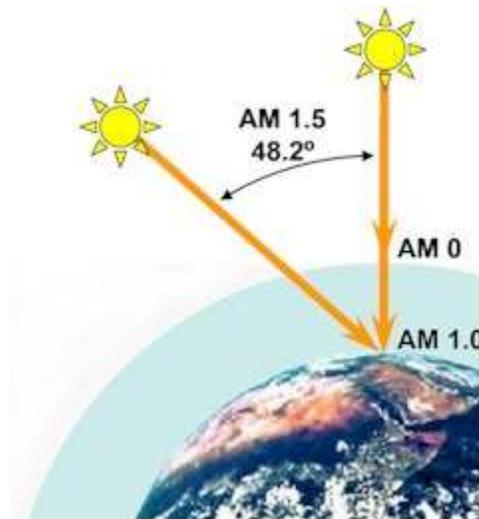


Figura 2.2. Incidencia de la luz sobre la superficie terrestre ^[42].

2.1.1 Semiconductor.

Los átomos aislados tienen un conjunto de niveles discretos de energía, cuando se agrupa una gran cantidad de átomos como en los sólidos, esto genera una enorme cantidad de niveles de energía discreta que puede considerarse como si generaran una banda de energía [43].

Los electrones que ocupan la última capa atómica en los átomos son llamados electrones de valencia y generan la banda de valencia (BV), los electrones que se han desligado de los átomos son llamados electrones libres y forman parte de la banda de conducción (BC), estos electrones pueden contribuir a la corriente eléctrica [43].

Los niveles intermedios entre el nivel de energía menor de la banda de conducción llamado E_c y el nivel de energía mayor de la banda de valencia llamado E_v , generan una banda de niveles intermedios y se les conoce como banda de niveles de energía prohibido o band gap (E_g).

Los semiconductores son conductores eléctricos con valores de resistividad eléctrica en un intervalo de 10^{-2} a $10^9 \Omega\text{-cm}$ a temperatura de 25°C , que son valores intermedios entre un conductor (metal) con resistividad eléctrica de $10^{-5} \Omega\text{-cm}$ y un aislante con una resistividad eléctrica entre 10^{14} y $10^{22} \Omega\text{-cm}$. En la Figura 2.3 se muestra un esquema de las bandas de energía correspondientes a un aislante, semiconductor y conductor (metal) a temperatura de cero absoluto [44] (0 K).

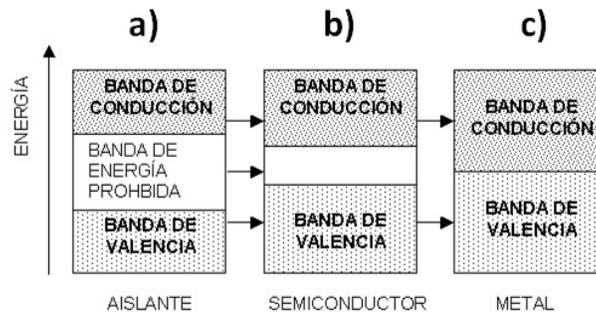


Figura 2.3. Bandas de energía de un a) aislante, b) semiconductor y c) metal [44].

Semiconductor Orgánico.

Existen dos diferentes materiales semiconductores orgánicos, materiales de bajo peso molecular y los polímeros conjugados, ambos tienen en común un sistema sp^2 de hibridación y requieren una excitación electrónica entre 1.5 y 3 eV. Una diferencia entre estos materiales es el proceso para generar depósitos (películas delgadas), para los materiales de bajo peso molecular se pueden implementar diversas técnicas de depósito ya sean físicas, químicas, mecánicas y los polímeros conjugados solamente se pueden procesar generando una solución [11].

En la figura 2.4 se muestra un esquema de la capa activa de materiales inorgánicos y la de materiales orgánicos (polímero conjugado).

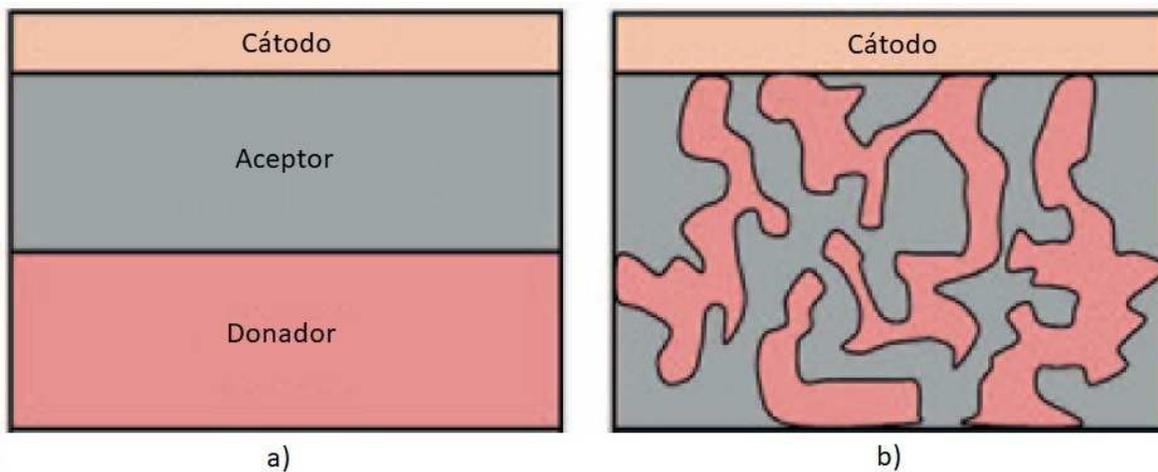


Figura 2.4. a) Capa activa de una celda solar inorgánica, b) Capa activa de una celda solar orgánica [11].

Esta característica de procesamiento permite a los materiales inorgánicos un crecimiento policristalino y los materiales de bajo peso molecular o polímeros conjugados solamente pueden crecer de manera monocristalina (peso molecular bajo) o amorfa (polímeros conjugados) [11].

2.1.2 Parámetros y Caracterizaciones.

Curva Corriente – Voltaje.

Ecuación del diodo Shockley

La característica corriente – voltaje en la oscuridad de una unión p – n ideal esta descrita por la ecuación del diodo Shockley:

$$J = J_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] \quad (2)$$

Donde J es la densidad de corriente, J_0 es la densidad de corriente de saturación, q es la carga eléctrica, V es el voltaje aplicado, k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta y n es el factor de idealidad. Bajo iluminación se produce una densidad de corriente foto generada J_L y la característica corriente – voltaje queda descrita como:

$$J = J_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] - J_L \quad (3)$$

El factor de idealidad indica la unión perfecta, para el caso ideal el valor debe ser unitario donde el mecanismo de transporte es por difusión. Si el valor del factor de idealidad es mayor entonces el mecanismo de transporte es la recombinación, el valor del factor lo afectan los materiales y el tipo de proceso empleado.

Los dispositivos actuales cuentan con un par de resistencias las cuales afectan el rendimiento de los dispositivos fotovoltaicos. La primera es la resistencia en serie (R_s), que depende del volumen de los materiales y los contactos (frontal y posterior). La segunda es la resistencia en paralelo o *shunt* (R_{sh}) esta se debe a la fuga de portadores a través de la unión p – n.

Para el caso ideal la resistencia en serie cuenta con un valor ($R_s = 0$) y la resistencia en paralelo ($R_{sh} = \infty$). Por lo tanto, la curva característica corriente – voltaje queda definida como:

$$J = J_0 \left[\exp\left(\frac{q(V-JR_s)}{nkT}\right) - 1 \right] + \frac{V-JR_s}{R_{sh}} - J_L \quad (4)$$

El desempeño de la celda solar se prueba aplicando un voltaje externo a través de la celda y midiendo la corriente que atraviesa por la celda. La prueba puede realizarse en la oscuridad o bajo iluminación para obtener los datos del desempeño de la celda solar, idealmente la característica corriente – voltaje bajo iluminación debe ser igual a la de oscuridad con un desplazamiento hacia abajo igual a J_L esta condición se llama principio de superposición.

Existen parámetros básicos para realizar la prueba como lo son:

1. Voltaje de circuito abierto (V_{oc}), el voltaje está definido entre los terminales (contactos) cuando no están conectados a una carga. Para el caso ideal como el circuito está abierto, no existe flujo de corriente ($J = 0$) y despejando de la ecuación (7) el potencial tenemos:

$$V_{oc} = \frac{nkT}{q} \ln\left(\frac{J_L}{J_0} + 1\right) \quad (5)$$

El voltaje de circuito abierto lo podemos determinar a partir de la curva característica densidad de corriente – voltaje, cuando la curva se intersecta con el eje del voltaje (donde $J = 0$), ver Figura 2.5.

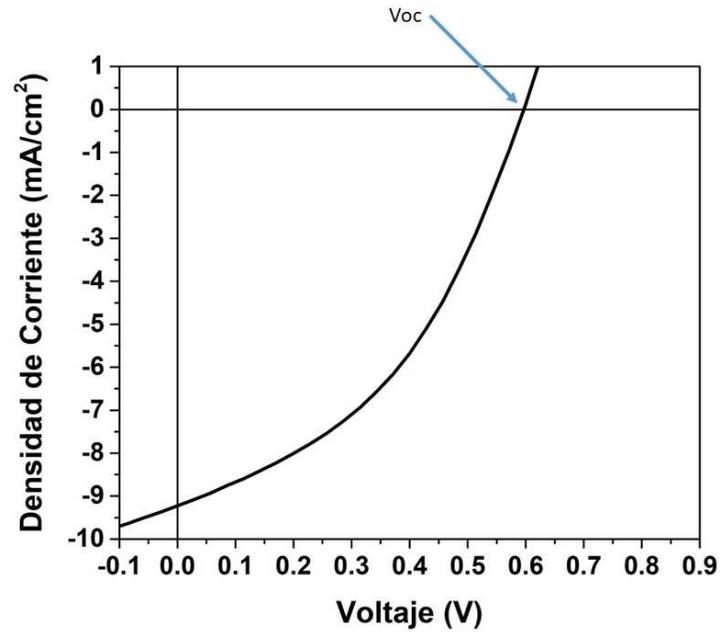


Figura 2.5 Curva característica JV mostrando el V_{oc} .

2. Densidad de corriente de corto circuito (J_{sc}), se define cuando se ilumina una celda solar con la terminales conectadas (contacto frontal con el contacto posterior) significa que no se aplica ningún voltaje. Se puede determinar usando la curva característica densidad de corriente – voltaje, esto sucede cuando la curva característica densidad de corriente – voltaje interseca con el eje de la densidad de corriente ($V = 0$), ver Figura 2.6.

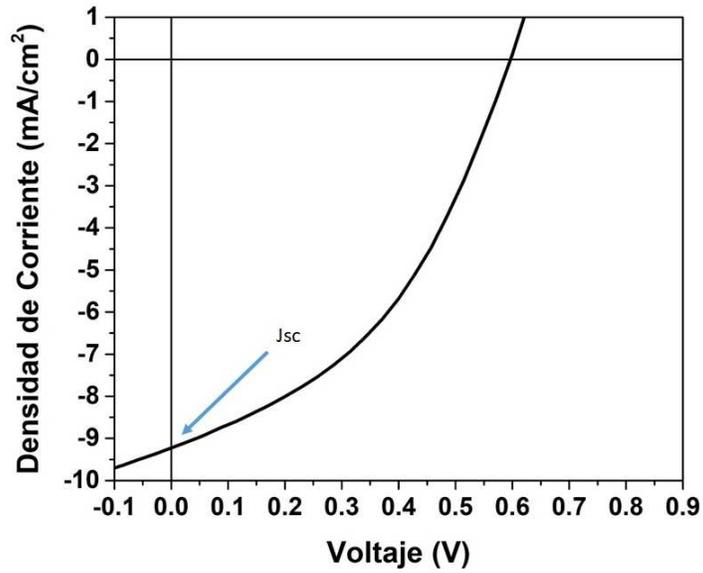


Figura 2.6 Curva característica JV mostrando la J_{sc} .

3. Factor de Forma (FF), se determina por la relación entre el rectángulo definido por la curva característica densidad de corriente – voltaje y los ejes (voltaje y densidad de corriente), ver Figura 2.7

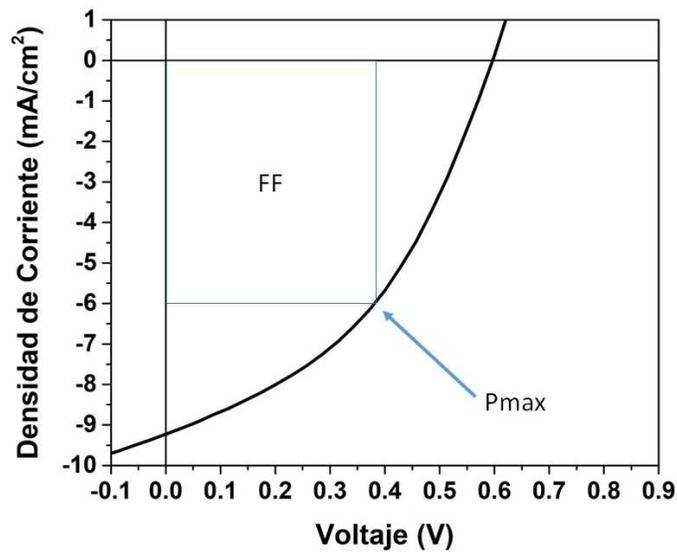


Figura 2.7 Curva característica JV mostrando el FF .

Eficiencia de conversión de energía (η), es el último parámetro y está definida como la relación de potencia máxima generada (P_m) por el dispositivo y la potencia de luz incidente (P_s), esto es bajo las condiciones AM1.5 a temperatura de ambiente 25°C, por convención $P_s = 1000 \text{ W/m}^2$, por lo tanto la eficiencia se define como:

$$\eta = \frac{P_m}{P_s} = \frac{V_{oc} * J_{sc} * FF}{P_s} \quad (6)$$

Eficiencia Cuántica.

La eficiencia cuántica (QE por sus siglas en inglés) está definida como la relación entre los portadores generados por la luz incidente en la celda y el número de fotones incidentes en la celda solar, para cada longitud de onda de la radiación incidente [40].

Existen dos tipos de eficiencia cuántica:

1. Eficiencia cuántica interna (IQE): está determinada por la relación entre los portadores generados por la luz incidente en la celda y la luz incidente absorbida por la celda solar [45].

Matemáticamente se define como:

$$IQE = \frac{hcl}{qP\lambda} \quad (7)$$

donde h es la constante de Planck, c es la velocidad de la luz en el aire, I corriente fotogenerada en la celda, q es la carga eléctrica elemental, P es la potencia de la luz incidente y λ es la longitud de onda.

2. Eficiencia cuántica externa (EQE): está determinada por la relación entre los portadores generados por la luz incidente en la celda y la luz incidente total sobre la celda solar [45].

Matemáticamente está definida como:

$$EQE = (1 - R) * IQE \quad (8)$$

En la Figura 2.8 se muestra la curva de la EQE para una celda solar orgánica FTO/TiO₂/PTB7:PC₇₀BM/MoO₃/Ag

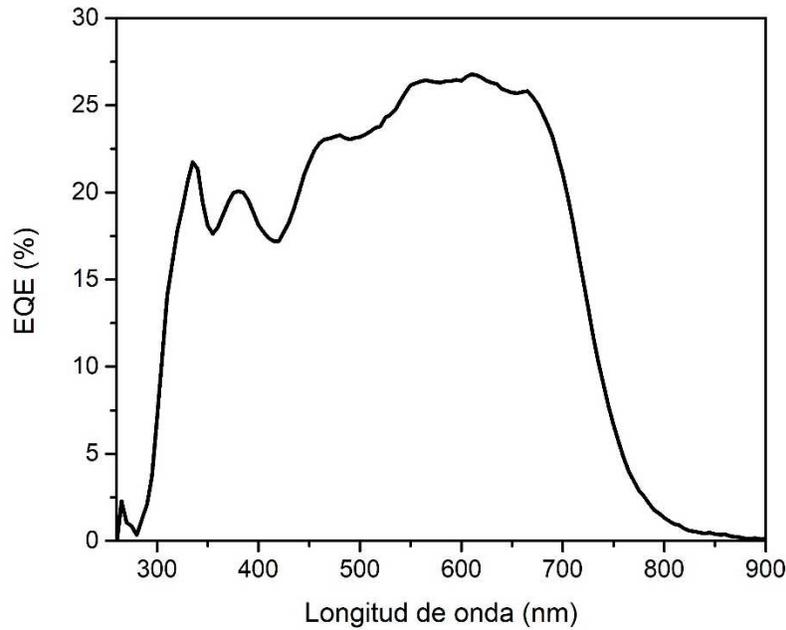


Figura 2.8. EQE de una celda solar FTO/TiO₂/PTB7:PC₇₀BM/MoO₃/Ag.

2.2 Estructura de los Dispositivos Fotovoltaicos.

Se presenta la estructura a desarrollar de los dispositivos fotovoltaicos, mostrando las características más relevantes para su funcionamiento óptimo.

2.2.1 Celda Orgánica Fotovoltaica.

Para esta investigación se utilizó óxido de estaño impurificado con flúor (FTO comercial), después continuamos con la capa transportadora de electrones óxido de titanio (TiO₂) la característica principal de esta película delgada es la adquisición de la fase anatasa obtenida a 550 °C, la tercera película a describir es la capa activa

en la cual se han probado diferentes materiales donadores y aceptores, donde la eficiencia mayor alcanzada es para la unión de un polímero y un fullereno los cuales rebasaron la barrera de 10 % en eficiencia ^[46] en 2015, la cuarta película depositada es la capa transportadora de huecos, en esta capa los niveles de energía deben ser muy similares para evitar formar un contacto rectificante junto con la última película depositada que es el ánodo formado por plata (Ag), esta estructura se basa en el siguiente diagrama de bandas, ver figura 2.9.

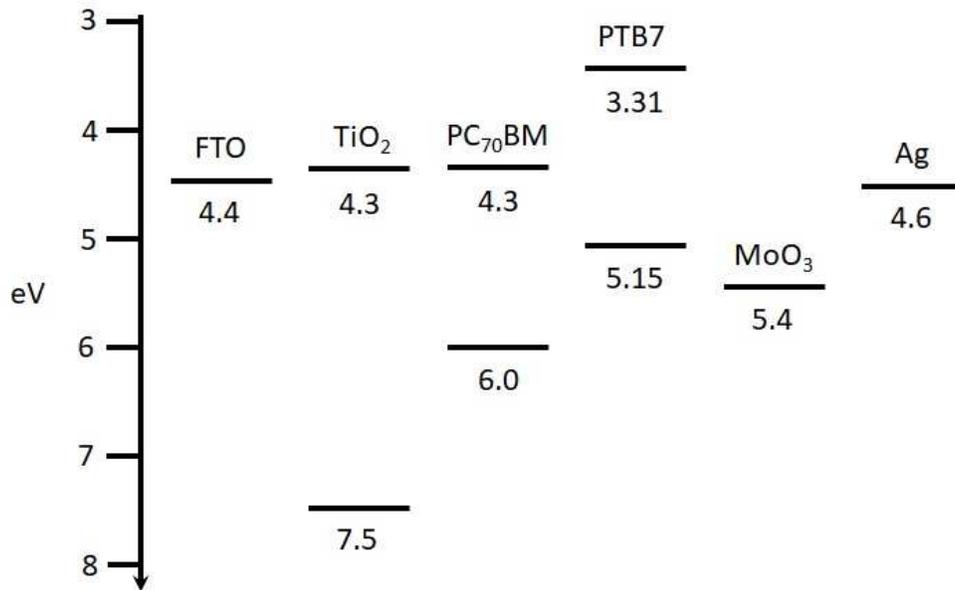


Figura 2.9 Diagrama de bandas del dispositivo fotovoltaico completado.

Oxido Conductor Transparente (FTO).

Las películas de óxido conductor transparente (TCO) se han utilizado como cátodo en las últimas tres décadas en el desarrollo de los dispositivos fotovoltaicos debido a que poseen una alta transparencia óptica en el intervalo visible (350 – 700 nm) y cuentan con una alta conductividad eléctrica ^[47].

Uno de los TCO más utilizados, es el óxido de indio dopado con óxido de estaño (ITO) porque alcanza una transparencia óptica ^[48] > 80 % en la región del visible, función trabajo ^[49] $\Phi_M = 4.8 \text{ eV}$, baja resistividad ^[50] $1 - 3 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$,

temperatura de depósito ^[49] $T_d = 250 - 350 \text{ }^\circ\text{C}$ y puede ser crecido por varias técnicas como son Sputtering ^[51, 52, 53], depósito químico en fase vapor ^[54, 55] (CVD), evaporación^[52,55].

Existen diversos TCO en la tabla 2.1 se pueden ver algunas características de diversos TCO, unos son comerciales y otros son sintetizados en los mismos laboratorios donde se genera todo el dispositivo fotovoltaico.

Tabla 2.1 Propiedades básicas y técnicas de depósito para TCO ^[56] (ITO, FTO, AZO, GZO).

TCO	Técnica de depósito	E_g (eV)	Movilidad ($\frac{cm^2}{Vs}$)	Resistencia ($10^{-4}\Omega cm$)	Transmitancia (%)
ITO	Comercial	*	*	1 – 1.19	*
ITO	Sputtering	3.78 – 3.8	25.7 – 32.7	1.28 – 1.29	> 80
FTO	Spray pyrolysis	3.15 – 3.57	12 – 24	3.85 – 7.51	> 80
FTO	CVD	*	19	10.9	> 80
AZO	Sol-gel	*	31	1.2	> 90
AZO	Sputtering	*	22	1.9	> 90
GZO	Sputtering	3.37 – 3.43	5 – 35	5.3	> 90

Capa Transportadora de Electrones (ETL).

Los niveles de energía de la capa transportadora de electrones y la capa activa deben de encontrarse ya que desempeñan un papel importante en la optimización del transporte de carga, las razones principales de utilizar óxidos metálicos como capa transportadora de electrones (ETL) son: a) niveles de energía apropiados para la extracción de electrones y bloquear huecos ^[11], b) cuentan con un amplio $E_g > 3.0 \text{ eV}$, lo cual los hace altamente transparentes a la luz visible ^[11], c) tienen una baja resistencia en serie ($R_s < 10 \Omega$) proporcionan una alta conductividad ^[11] eléctrica, d) no son tóxicos y se pueden procesar en solución^[11].

Uno de los óxidos metálicos más utilizados en los dispositivos fotovoltaicos es el TiO_2 cristalino, debido a que cuenta con un alto índice de refracción ^[57] 2.7, banda

prohibida ^[58] $E_g = 3.2 \text{ eV}$, baja resistencia en serie ^[58] $R_s = 10 \Omega$, función trabajo ^[58] $\Phi_s = 7.5 \text{ eV}$. Últimamente la atención se ha enfocado en el desarrollo del TiO_2 a baja temperatura de proceso para remplazar al TiO_2 cristalino, el cual requiere una temperatura de proceso $> 450 \text{ }^\circ\text{C}$ ^[11], algunos procesos se han ido desarrollando en la última década, ejemplos: el método de sol-gel ^[59], Hidrólisis ^[60], etc.

Capa Activa.

Las celdas solares orgánicas (OSCs) han generado una tremenda atención gracias a la capacidad de generar electricidad a bajo costo y cuentan con una compatibilidad con un sustrato flexible para el desarrollo “roll to roll”. Las OSCs con estructura superestrato convencional disminuyen el tiempo de vida ^[2] del dispositivo gracias al uso del poly (3,4-ethyleno-dioxythiophene): poly (styrenesulfonate acid) (PEDOT:PSS), las celdas solares orgánicas invertidas (i-OSCs) exhiben una mejor estabilidad en condiciones ambientales evitando el uso de materiales corrosivos y así disminuyendo la degradación del dispositivo ^[2].

En el 2011, una capa delgada del polímero conjugado poly[(9, 9 - bis (3' - (N, N - dimethylamino) propyl) - 2, 7 - fluoreno) - alt - 2, 7 - (9, 9 - dioctylfluorene)] (PFN) fue usada como una modificación de la superficie del ITO, con esto se redujo el desalineamiento de los niveles de energía del ITO y la capa activa, teniendo como resultado un contacto óhmico y alcanzando una PCE $\eta = 9.2 \%$ ^[61].

El progreso promovido por el uso del poly[[4, 8 - bis[(2 - ethylhexyl) oxy] benzo[1, 2 - b:4, 5 - b'] dithiophene - 2, 6 - diyl][3 - fluoro - 2 - [(2 - ethylhexyl) carbonyl] thieno [3, 4 - b] thio - phenediyl]] (PTB7) como electro donador y el [6, 6] - phenylC₇₁ - butyric acid methyl ester (PC₇₁BM) como electro aceptor, contribuyo para superar la barrera del 10 % en la eficiencia del dispositivo ^[46], se han comenzado a realizar síntesis de nuevos polímeros semiconductores o dopando el polímero con nanomateriales para remplazar al PTB7.

Capa Transportadora de Huecos (HTL) y Cátodo

Para el caso de la capa HTL, es importante que los niveles de energía de esta capa y la capa activa sean muy similares, estos se encargan de mejorar el flujo de corriente y cerrar el circuito de la celda solar, estas últimas películas son una parte importante del desempeño de la celda solar, ya que un contacto no óhmico produce un “*roll-over*” en la curva I-V (Corriente – voltaje), disminuyendo el factor de forma (FF) y la PCE.

El contacto entre los diferentes materiales principalmente se debe al empate de los potenciales químicos de estos, ya que pueden formar un contacto rectificante (Barrera *Schottky*) o un contacto óhmico [14]. Partiendo de la función trabajo del metal Φ_M (potencial de ionización), la función trabajo del semiconductor Φ_s y el tipo de semiconductor, se determinara el tipo de contacto [14].

Cuando el semiconductor es tipo n y $\Phi_M > \Phi_s$ tenemos un contacto rectificante, por la pequeña densidad de portadores de carga (electrones) en el semiconductor y gran densidad de portadores de carga (electrones) en el metal. Cuando $\Phi_M < \Phi_s$ tenemos un contacto óhmico, debido a la acumulación de portadores de carga (electrones) en el semiconductor provenientes del metal.

Cuando el semiconductor es tipo p y $\Phi_M < \Phi_s$ tenemos un contacto rectificante, gracias a la pequeña densidad de portadores de carga (huecos) en el semiconductor y gran densidad de portadores de carga (huecos) en el metal. Cuando $\Phi_M > \Phi_s$ tenemos un contacto óhmico, ya que se acumulan los de portadores de carga (huecos) en el semiconductor provenientes del metal.

Los investigadores han trabajado en distintos materiales para formar la capa HTL y el ánodo, mejorando el desempeño del dispositivo fotovoltaico basado en polímeros semiconductores, ejemplo son MoO₃/Ag [3], LiF/Al [62], MoO₃/Au [63], entre otros. Así mismo para depositar las capas HTL/ánodo sobre la capa activa se han realizado principalmente por evaporación [61, 62, 64].

Funcionamiento de la Celda Orgánica Fotovoltaica.

La celda orgánica fotovoltaica (OSC) realiza los siguientes procesos para la generación de energía a partir de la absorción de la luz (fotones), el primer proceso es la generación del excitón, la segunda es la difusión de excitón, la tercera es la disociación del excitón y finalmente el transporte de carga ^[11], estos procesos se desarrollan a lo largo de la estructura, generándose en las películas delgadas, entre cada una de las interfaces generadas entre las películas que constituyen la OSC.

1. Generación del Excitón.

Para la generación del excitón, la capa activa es la encargada de realizar este proceso, debido a que al absorber la luz los electrones son excitados del nivel HOMO (orbital molecular ocupado más alto u orbital molecular ocupado de más alta energía) hacia el nivel LUMO (orbital molecular desocupado más bajo u orbital molecular desocupado de más baja energía) en el semiconductor orgánico, esto por la constante dieléctrica de los orbitales π conjugados y los efectos presentes en la estructura del semiconductor^[11]. La energía de la generación del excitón (par electrón-hueco) es mucho mayor comparándola con semiconductores ^[11, 34] inorgánicos, además de que solamente el 10 % de la carga generada de la foto excitación se encuentra libre en el polímero ^[11, 35], debido a esto se emplean dos materiales, un electro donador y un electro aceptor.

La banda prohibida E_g de un semiconductor orgánico es determinado por la amplitud del espectro de absorción, está reportado que un $E_g = 1.4 \text{ eV}$ es la energía de banda prohibida óptima de los semiconductores para absorber la radiación solar bajo condiciones de AM1.5 ^[36], esto ha generado el interés de modificar el E_g de los materiales semiconductores orgánicos para alcanzar el E_g óptimo e incrementar al máximo la eficiencia de los dispositivos fotovoltaicos.

2. Difusión del Excitón.

La difusión del excitón se encuentra limitada por el espesor la capa activa y de las capas electro aceptor y electro donador, los excitones foto generados cuentan con un tiempo de vida muy corto de algunos femto segundos, esto limita la movilidad de la cuasi partícula ^[37], el movimiento del excitón en la cadena del polímero semiconductor genera una deformación en la cadena del polímero semiconductor para reducir la energía de desestabilización en el polímero semiconductor, a esta energía se le conoce como polarón (energía vibracional de la red). En la literatura se he reportado que el tamaño de la difusión en un semiconductor orgánico se encuentra entre 10 y 20 nm ^[38] a esta distancia se le conoce como difusión del excitón, si el excitón no se separa en esta distancia, el par electrón – hueco se recombina ^[37].

Existen diversos mecanismos por los cuales el excitón puede viajar, estos son proceso de trasferencia Förster y transferencia Dexter.

Transferencia Förster: este proceso transferencia está basado en la interacción dipolo – dipolo y se caracteriza por el traslape espectral del espectro de emisión y absorción de un material donador y uno aceptor, la energía es trasferida en un proceso no radiativo en este caso es fononico, la transferencia Förster se realiza solamente en transiciones singulete ^[37].

Transferencia Dexter: en esta transferencia no se requieren transiciones entre el material donador y el material aceptor, se puede considerar como una transferencia de electrones y huecos simultanea entre moléculas vecinas y esta es comparada con el transporte de carga por saltos. Todas las transiciones que conserven el spin son permitidas, esto incluye las transiciones triplete – triplete ^[37].

3. Disociación del Excitón.

La disociación del excitón, es la división electrostáticamente del par electron – hueco en cargas libres antes de recombinarse, esta división ocurre en la interface del

donador y el aceptor, para tener una eficiente disociación del excitón, debe de haber una diferencia de energía entre el nivel LUMO del donador y el nivel LUMO del aceptor mayor a la energía de enlace del excitón (E_{ex}).

$$\Delta (LUMO_D - LUMO_A) > E_{ex} \quad (9)$$

La energía de enlace del excitón se encuentra entre 0.25 y 1 eV [39], diferentes mecanismos se han propuesto para la disociación del excitón, en muchos casos los huecos se sitúan en el nivel HOMO del material donador y los electrones en el nivel LUMO del material aceptor [40].

4. Transporte de la carga.

Para el transporte de cargas es necesario separarlas y que las cargas lleguen al ánodo y al cátodo antes de que se recombinen, por esta razón es de vital importancia la movilidad en los materiales aceptor y donador para que los huecos se dirijan hacia el ánodo y los electrones hacia el cátodo [40].

Existe un campo eléctrico interno en la unión del material donador y aceptor, el cual está determinado por el HOMO del material donador y el LUMO del material aceptor. El campo eléctrico puede ser formado usando un contacto asimétrico donde si existe una alta función trabajo recolectara los electrones y si es una baja función trabajo recolectara huecos [41]. Una vez separadas las cargas, se requiere un contacto óhmico entre los electrodos y el material orgánico, para poder recolectar los electrones en el cátodo y los huecos en el ánodo.

Polímero Semiconductor PTB7.

El diseño inicial de la familia de polímeros PTB se basa en el mecanismo de una celda solar del tipo heteroestructura de bicapa (BHJ), por lo que el polímero requiere un bajo nivel en el ancho de banda prohibida, mantener los niveles HOMO y LUMO

muy cercanos a los del material aceptor entre 0.1 – 0.5 eV de diferencia y mantener el traslape de los orbitales π en la cadena principal del polímero [32].

Una variación en la familia PTB es el poly[[4, 8 - bis[(2 - ethylhexyl) oxy] benzo[1, 2 - b:4, 5 - b'] dithiophene – 2, 6 - diyl][3 - fluoro - 2 - [(2 - ethylhexyl) carbonyl] thieno [3, 4 - b] thio - phenediyl]] (PTB7) ver figura 2.10, este material muestra una fuerte absorción entre 550 y 750 nm en el rango del visible, además de presentar el nivel de orbital molecular más alto ocupado (HOMO) en -5.15 eV y el nivel de orbital molecular más bajo desocupado (LUMO) en 3.31 eV. Estos niveles deben empatar en un rango de 0.1 a 0.5 eV con la función trabajo de la capa transportadora de huecos (ETL) en el nivel HOMO y con el nivel LUMO del material aceptor.



Figura 2.10 Estructura molecular del PTB7 [32].

Fullereno PC₇₀BM.

El fullereno fue descubierto por Kroto, Smalley and Curl en 1985 y su nombre proviene del arquitecto Buckminster Fuller [33] quien diseñó un domo con estructura similar al C₆₀. Las investigaciones realizadas a los diferentes fullerenos C₆₀, C₇₀, C₇₆, C₈₂, C₁₀₀ muestran que son los mejores materiales aceptores de electrones.

- Propiedades del fullereno.

Los fullerenos cuentan con tres propiedades que los hacen ideales para celdas solares orgánicas, la primera propiedad es la isotropía o cuasi isotropía de aceptar electrones, la segunda es la estabilidad ya que prefieren aceptar electrones para mantener el nivel de energía más bajo y la tercera propiedad es la extensa superficie de Van Der Waals la cual beneficia en el depósito de películas delgadas [33] uniformes.

Existen otras propiedades con las que cuentan los fullerenos como lo son una alta movilidad electrónica, largo difusión del excitón, alta constante dieléctrica, etc. Estas últimas propiedades son investigadas en la actualidad en otros materiales para poder sustituir al fullereno [33].

- Derivados de la familia PCBM.

Los fullerenos pueden ser divididos en dos grupos, los basados en la familia PCBM y los que no están basados en la familia PCBM, en la figura 2.11 se muestra la estructura molecular del C₆₀ y C₇₀ los dos fullerenos más comunes en las investigaciones de celdas solares, en esta investigación se utilizó el [6,6]-phenyl C₇₀-butyric acid methyl ester.

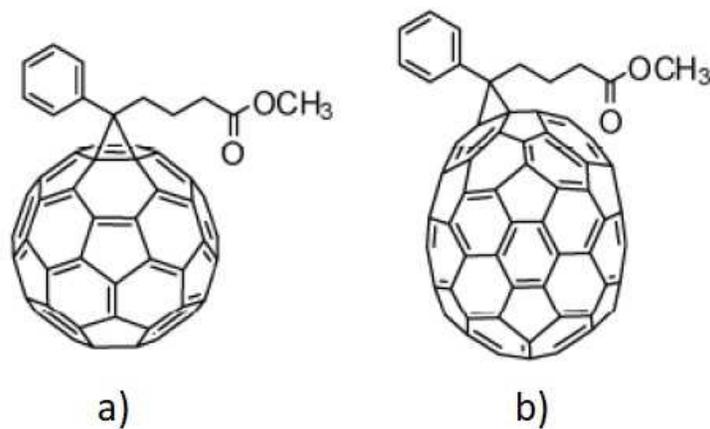


Figura 2.11 a) Estructura molecular del PC₆₀BM y b) Estructura molecular del PC₇₀BM [33].

2.2.1.1 Nanomateriales (Nanopartículas de Plata)

Los nanomateriales son cualquier material que cuenta con un tamaño entre 1 – 100 nm, estos muestran un comportamiento diferente a los materiales macroscópicos (sólidos) y a los mismos materiales a nivel atómico, considere como ejemplo un cristal de un elemento, sus propiedades a nivel atómico son diferentes que el elemento en volumen y tamaño macroscópico, fácilmente podemos imaginar que el cristal debe tener una mayor reactividad que el elemento en volumen ^[65].

Un ejemplo serían los nanotubos de carbono, los cuales pueden verse como una hoja de grafeno envuelta, donde los átomos en un extremo de la hoja de grafeno forman un enlace covalente con los átomos en el otro extremo de la hoja. Los nanotubos de carbono son extremadamente estables porque la valencia de todos los átomos de carbono está saturada y aun así los nanotubos de carbono pueden ser excelentes conductores debido a que los electrones se pueden mover libremente a lo largo de la estructura. Los nanomateriales no son nuevos, siempre han existido ^[65].

Otro ejemplo adicional son las nanopartículas, las cuales cuentan con un tamaño entre 1 y 100 nm, las nanopartículas poseen una alta movilidad gracias al movimiento Browniano y pueden aglomerarse rápidamente después de ser sintetizadas ^[66], estas nanopartículas se pueden clasificar en tres categorías:

1. **Nanopartículas creadas por la naturaleza** ^[66], aquí podemos encontrarlas en erupciones volcánicas, cuando se incendian los bosques, generadas por el movimiento ondulatorio de las olas del mar (nanopartículas de sal de mar), entre otras.
2. **Nanopartículas producidas industrialmente** ^[66], estas son generadas cuando se encuentran soldando, al quemar combustibles (diésel), etc.
3. **Nanopartículas sintetizadas por la ciencia** ^[66], este tipo de materiales son formados con un propósito, estas nanopartículas van de las más simples hasta las más complejas ver figura 1, por ejemplo, el Carbón Black que es la combustión incompleta de los productos derivados del petróleo

(nanopartícula simple) y otro ejemplo son los transportadores de fármacos (nanopartícula compleja). Estas nanopartículas pueden ser esféricas, cilíndricas, en forma de planos o irregulares, ver figura 2.12.

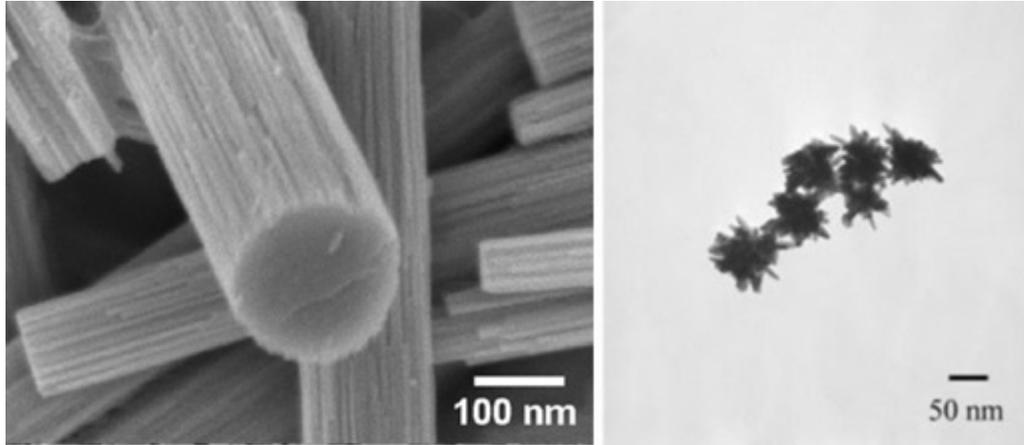


Figura 2.12. Tipos de Nanopartículas sintetizadas por la ciencia ^[47, 67].

2.2.1.2 Óxido de Grafeno.

En la última década el grafeno ha sido investigado para poder modificar y mejorar sus propiedades eléctricas, mecánicas y térmicas ^[68], de estas investigaciones surgió el óxido de grafeno que es la modificación de grafeno químicamente, y el cual ha sido utilizado en sensores, transistores de efecto de campo FET, aplicaciones biomédicas, en materiales para generación de energía, en compuestos ^[49] poliméricos, etc. Para generar el óxido de grafeno se parte del grafito oxidado y de esta manera es generarlo para su producción en masa.

- Estructura del óxido de grafeno.

La estructura del óxido de grafeno ha estado en consideración durante mucho tiempo incluso hasta estos días se mantiene en debate el modelo a seguir, esto debido a la complejidad del material y que es amorfo, en la figura 2.13 se muestran diferentes modelos de la estructura del óxido de grafeno.

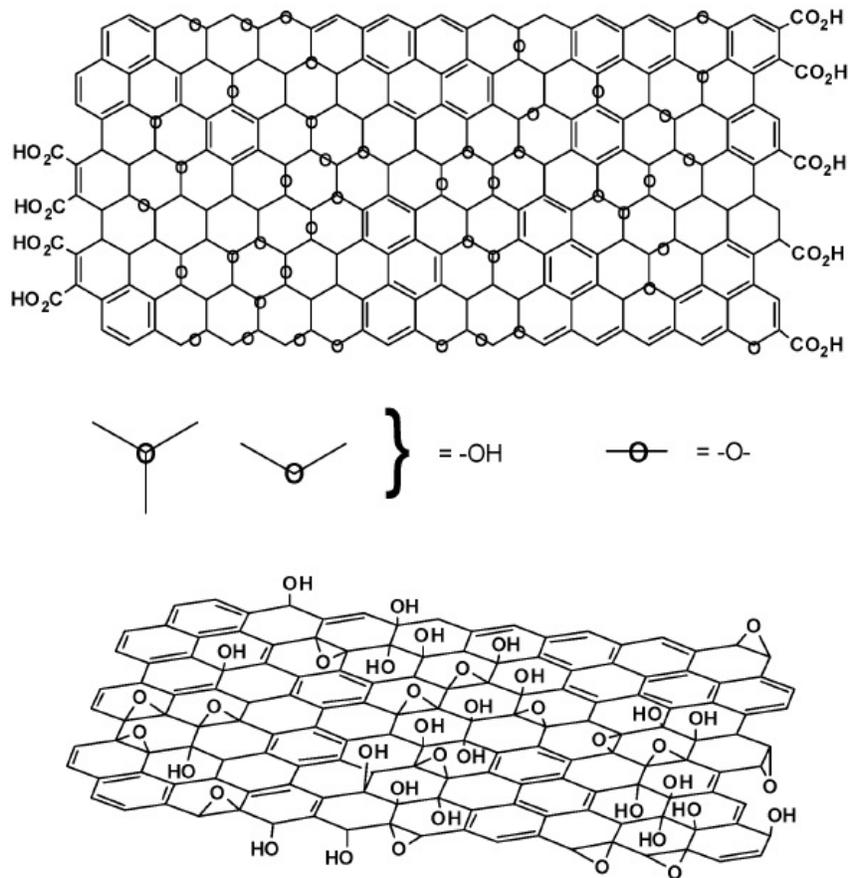


Figura 2.13. Modelos estructurales del óxido de grafeno [68].

Muchos modelos estructurales se han propuesto considerando una red regular construida por unidades repetidas, Hofmann propuso un modelo considerando grupos epoxis a lo largo del plano basal del grafito, con una red molecular [68] de C₂O, en el modelo de Ruess se propone una variación incorporando grupos hidroxilos en el plano basal, los cuales cuentan con estructuras sp³, otro modelo fue sugerido por Scholz-Boehm, el cual elimina los grupos epoxis sustituyéndolos por especies quinoidales. El modelo Makajima y Matsuo propusieron un mecanismo paso a paso de acuerdo a los protocolos de oxidación. Los modelos más recientes no siguen los modelos de la red de plano basal y se enfocan más en la estructura no estequiometrica amorfa.

El modelo más aceptado es el propuesto por Lerf y Klinowski el cual ha publicado en varios artículos comentando la estructura e hibridación del óxido de grafeno, ver figura 2.14.

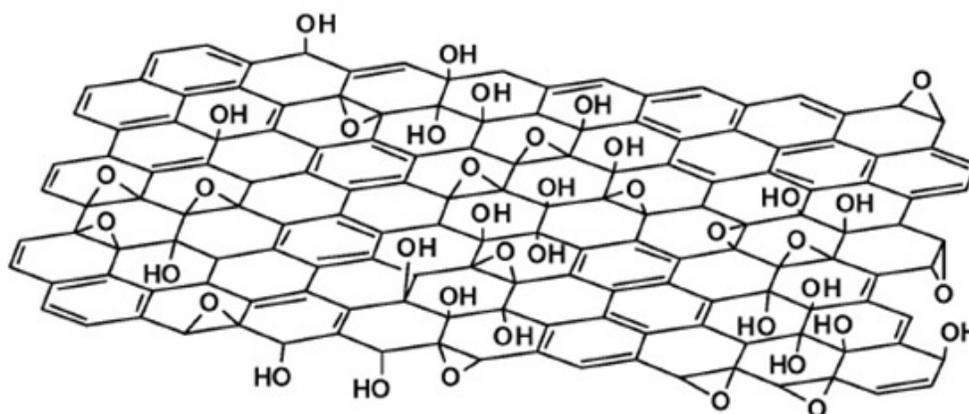


Figura 2.14. Estructura molecular Lerf y Klinowski [68].

2.2.2 Celda Inorgánica Fotovoltaica

Para esta investigación se utilizó igualmente óxido de estaño impurificado con flúor (FTO comercial ver capítulo 3.1.1) como contacto frontal, continuamos con el depósito de la capa buffer (CdS), la tercera película es la capa activa la cual se depositó con una temperatura de 550 °C, a esta capa se le dio un tratamiento térmico para mejorar la capa depositada variando la temperatura de tratamiento de 390 - 410 °C cada 10°C, la cuarta y quinta películas depositadas fueron Cu (cobre) y Au (oro) nombrado contacto posterior, para generar un contacto óhmico y finalmente se someten el dispositivo inorgánico fotovoltaico terminado al último tratamiento térmico a 150 °C para difundir los materiales en las capas.

Capa Buffer (CdS)

El material que se eligió para mejorar el transporte de electrones de la capa absorbente de telururo de cadmio (CdTe) es el sulfuro de cadmio (CdS). Esta capa

de CdS solamente era una capa transparente y debido a esta característica se le nombro capa ventana, en la actualidad para las celdas solares basadas en CdS/CdTe, la capa ventana es el óxido conductor transparente nombrado anteriormente en el capítulo 3.1.1, y la capa CdS como es mucho más delgada se le conoce como capa buffer ^[69].

La capa buffer requiere ciertas características:

- Morfología: la capa buffer debe ser compacta, se requiere solo de unas pequeñas decenas de nanómetros de espesor ^[70] (40 – 70 nm).
- Eléctricas: las bandas de energía de la capa buffer y la capa absorbente deben de encontrarse, la desalineación de las bandas de conducción está determinada por la afinidad electrónica de ambos materiales ^[69] χ .
- Óptica: la absorción en la capa buffer debe ser evitada, para ello, la capa buffer debe de ser lo más delgada posible o se requiere de escoger otros materiales ^[69] con amplio E_g .

La capa buffer cuenta con una estructura hexagonal tipo Wurzita ^[71], una banda prohibida ^[72] $E_g = 2.42$ eV a 300K, una afinidad electrónica ^[72] $\chi = 4.5$ eV y puede ser depositada por varias técnicas de crecimiento como CBD ^[73], erosión catódica (*Sputtering*) ^[74], CSS ^[75], entre otras.

Capa Absorbente (CdTe).

La mayoría de las técnicas de depósito y de tratamiento térmico de la capa absorbente CdTe, la temperatura es mayor a los 400 °C, debido a esto los materiales utilizados para cada una de las capas previamente depositadas (sustrato, TCO, capa buffer) deben contar con una buena estabilidad térmica a temperaturas elevadas (400 – 700 °C).

La capa absorbente de CdTe cuenta con una estructura cúbica centrada en las caras (FCC) tipo Zinblendita ^[71], una banda prohibida ^[72] $E_g \approx 1.45$ eV, que es muy cercano al máximo de conversión de energía solar, además este nivel de

energía de la banda prohibida es consecuencia de un alto coeficiente de absorción (10^5 m^{-1}), esto significa que solo son necesarias unas pocas micras ($1 - 3 \mu\text{m}$) de CdTe para tener una absorción $>90\%$ de la luz en la región del visible ver figura 2.15, también cuenta con una afinidad electrónica ^[72] $\chi \approx 4.28 \text{ eV}$, y puede ser depositada por varias técnicas de crecimiento como lo son: evaporación ^[76], electro depósito ^[77], *Sputtering* ^[78], CSS ^[79], entre otras.

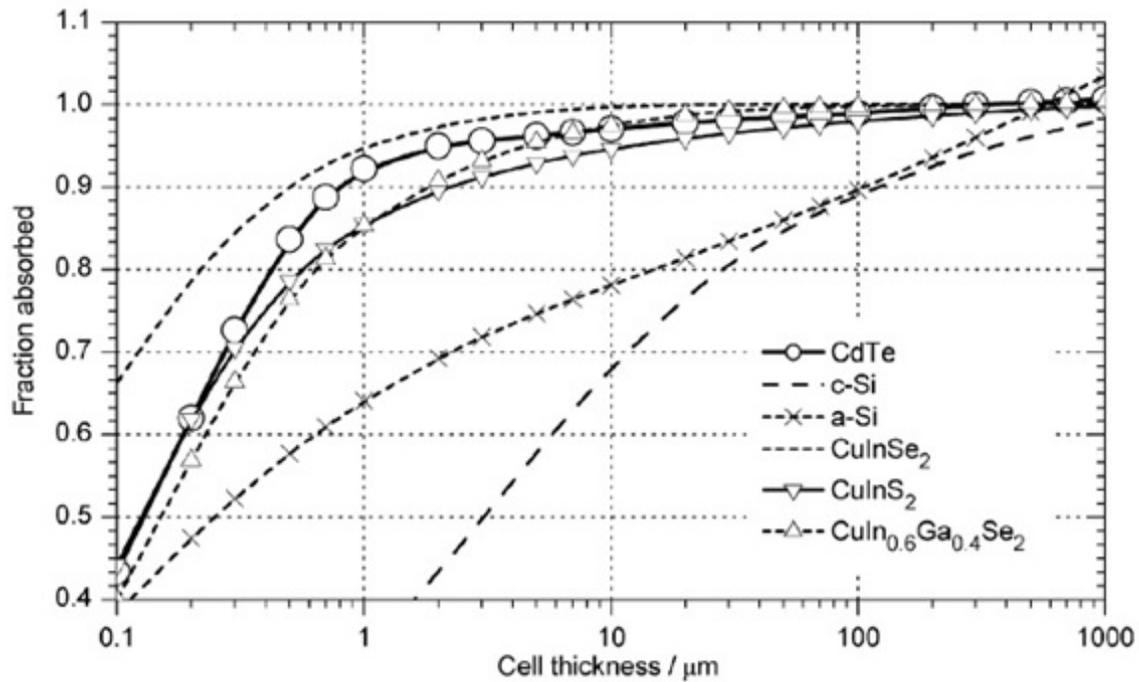


Figura 2.15 Gráfica de espesor de la capa absorbente para diferentes materiales empleados como material absorbente ^[69].

Contacto Posterior.

El papel que desempeña el contacto posterior en la celda solar es básicamente generar una conexión eléctrica, sin contribuir demasiado a la resistencia ^[40] en serie. Empleando la siguiente ecuación

$$\Phi \approx \phi_m - (\chi_s + E_g) \quad (10)$$

La barrera de potencial para la unión metal – semiconductor nos dice que se requiere de un metal con una función trabajo muy alta ($\phi_m \geq 5.95$ eV) para producir un contacto óhmico.

Debido a la ausencia de metales con funciones de trabajo muy elevadas, se forma una barrera Shottky, esto limita el transporte de los portadores mayoritarios del CdTe hacia el contacto posterior. Para evitar la presencia de esta barrera, se requiere de impurificar la superficie de la capa absorbente para así obtener un contacto cuasi-óhmico ^[80].

Los contactos que contienen cobre son un problema potencial en el desempeño de la celda solar, ya que el cobre se difunde muy rápidamente en el CdTe y así disminuye la eficiencia de la celda solar. En la literatura ^[80] menciona que, si la capa de cobre es muy delgada de aproximadamente 2 nm, la celda solar no sufre degradación. Por último, se deposita oro (Au), el cuál actúa como electrodo.

Capítulo 3 (Metodología)

En este capítulo se muestra la metodología a seguir para el desarrollo de los dispositivos fotovoltaicos, como son la síntesis de los materiales empleados para el depósito de las diferentes películas delgadas que comprenden la estructura del dispositivo, integración del polímero con nanopartículas de plata y óxido de grafeno, las diferentes técnicas de depósito de materiales y el tratamiento térmico final para la difusión de material a través de las películas delgadas.

3.1 Celdas Solares Orgánicas

3.1.1 Obtención de Materiales

Síntesis del Óxido de Grafeno.

Para la síntesis del óxido de grafeno emplearemos el método de Hummers mejorado^[81], para esto se utilizan: grafito adquirido en sigma Aldrich (producto número 332461), ácido sulfúrico, ácido fosfórico, permanganato de potasio y peróxido de hidrogeno.

Primero se dispersan 2 g de grafito en 400 mL de solución 9:1 de ácido sulfúrico y ácido fosfórico, después se agregan 18 g de permanganato de potasio y se mantiene en agitación constante durante 5 horas a 50 °C, una vez transcurrido el tiempo de 2 horas se añaden 400 mL de agua des-ionizada y se mantiene en agitación por 1 hora, después de transcurrido el tiempo se añade 15 mL de peróxido de hidrogeno al 15 % y se mantiene en agitación por 24 horas.

Al transcurrir las 24 horas se recuperan los sólidos por decantación y se lavan con agua des-ionizada y en centrifugadora para eliminar los residuos y obtener un ph neutro, una vez lavados los sólidos, se secan durante 24 horas a una temperatura de 70 grados en una mufla, después de secar los sólidos se pulverizan con mortero y pistilo de ágata, ya teniendo los sólidos pulverizados se exfolian mediante tratamiento sónico y así obtenemos el óxido de grafeno ver figura 3.1.

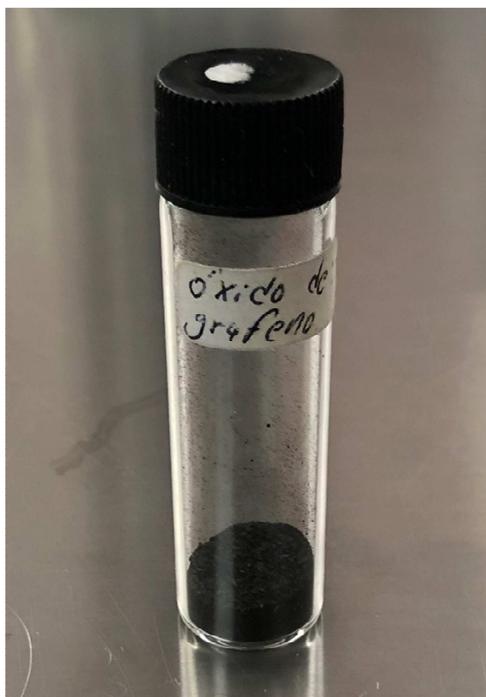


Figura 3.1 Síntesis del Óxido de grafeno.

Síntesis de las Nanopartículas de Plata (Ag).

Para la síntesis de las nanopartículas de Ag recurrimos a la técnica de reducción química ^[82], para desarrollarla requerimos preparar 3 precursores:

Precursor surfactante: para preparar el precursor, se vierten 5 mL de agua desionizada en un frasco con taparrosca, después se agregan 100 mM de polyvinylpyrrolidona ((C₆H₉NO)_x) al frasco, se tapa y se agita hasta mezclarlo con el agua desionizada.

Precursor de plata: para preparar el precursor de plata, se colocan 5 mL de agua desionizada en un frasco con taparrosca, adicionamos 10 mM de nitrato de plata (AgNO₃), cerramos el frasco y lo agitamos hasta mezclarla con el agua desionizada.

Precursor reductor: para preparar el precursor reductor, se vacían 5 mL de agua desionizada en un frasco con taparrosca, añadimos 20 mM de borohidruro de sodio (NaBH₄), sellamos el frasco y agitamos hasta mezclarlo con el agua desionizada.

Una vez preparados los precursores, se vacían 5 mL del precursor surfactante en un vial y se coloca en una parrilla con agitación constante (500 rpm), después se agregan 5 mL del precursor de plata al vial en la parrilla, finalmente agregamos los 5 mL del precursor reductor al vial con una pipeta (por alicuotas), una vez adicionados los precursores al vial, mantenemos la agitación (vigorosa) durante 10 minutos ver figura 3.2.



Figura 3.2 Solución de nanopartículas de plata por reducción química.

Para poder utilizar las nanopartículas de plata es necesario retirar el agua de la solución, para eso utilizamos la técnica de liofilización ver figura 3.3.a y se obtiene las nano partículas en polvo ver figura 3.3 b.



Figura 3.3. a) liofilizadora, b) nanopartículas de plata.

Síntesis del Dióxido de Titanio (TiO₂).

Para la preparación del TiO₂ [83] se realizan 2 soluciones dentro de una cámara con atmosfera inerte para evitar la cristalización del isopropóxido de titanio.

Solución 1: se vierten 3.5 mL de etanol en un vaso de precipitados y se adicionan 30 μ L de ácido fluorhídrico al vaso de precipitado con etanol, se tapa el vaso y se coloca en la cámara con atmósfera inerte.

Solución 2: Primero se vierten 3.6 mL de etanol en un vaso de precipitado y se coloca en la cámara de atmósfera inerte junto con la solución 1, dentro de la cámara se adicionan 1 mL de isopropóxido de titanio al vaso de precipitado con 3.6 mL de etanol.

Finalmente, para preparar la solución de TiO₂ se adiciona la solución 1 en la solución 2 poco a poco, al terminar de mezclar las soluciones se agita la solución y obtenemos TiO₂ en solución ver figura 3.4.



Figura 3.4. Solución de TiO_2 Mediante sol-gel precursora.

Integración del Polímero Semiconductor PTB7 con Óxido de Grafeno.

Para la preparación del compósito de PTB7 con óxido de grafeno ^[83], se requiere que el proceso se realice en una atmosfera inerte y con baja humedad relativa menos al 10% durante todo el proceso, debido a que el polímero PTB7 es hidrofílico, primero se disuelven 10 mg del polímero (PTB7) y 15 mg del fullereno (PC_{70}BM) en 1 mL de clorobenceno adicionando al final 30 μL de Diodoctano en un vial, al final se agregan 10 μL de óxido de grafeno disperso en clorobenceno al vial y se mantiene en agitación constante durante 24 horas ver figura 3.5, una vez concluido el tiempo se retira de la parrilla.

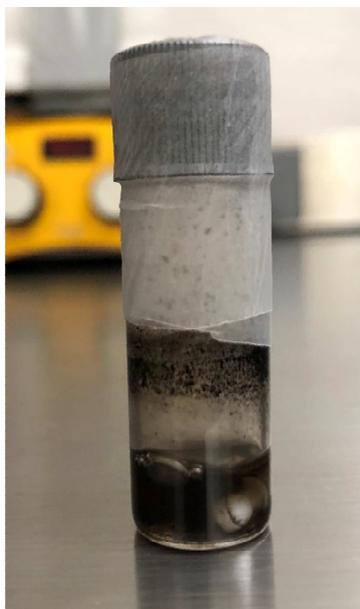
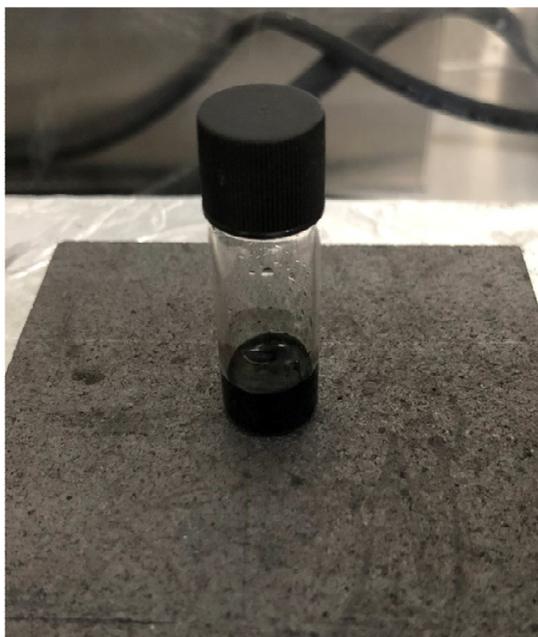


Figura 3.5 Solución PTB7:PC₇₀BM: óxido de grafeno.

Integración del polímero semiconductor PTB7 con nanopartículas de plata (Ag).

Para la preparación del compósito de PTB7 con nanopartículas de plata ^[85], primero se disuelven 10 mg del polímero (PTB7) y 15 mg de fullereno (PC₇₀BM) en 1 mL de clorobenceno adicionando al final 30 μ L de Diodoctano en un vial en una cámara de atmósfera inerte, por último, se agregan 10 μ l de nanopartículas de Ag al vial y se mantiene en agitación constante durante 24 horas ver figura 3.6, finalmente se retira de la parrilla.



3.6 Solución PTB7:PC₇₀BM: Ag Np's en agitación constante por 24 horas.

3.1.2 Desarrollo del Dispositivo Orgánico Fotovoltaico.

Para el desarrollo de dispositivo orgánico fotovoltaico se utiliza la configuración superestrato invertido (ver capítulo 3), esta estructura es utilizada debido a que se han alcanzado mayores eficiencias superando la barrera de 9 % de PCE en dispositivos orgánicos fotovoltaicos.

Limpieza de los Sustratos FTO.

Para la limpieza de los sustratos FTO se parte de una hoja de FTO comercial de 30 X 20 cm y se corta en pequeños sustratos de 3.5 x 3 cm, se marcan los sustratos y se lavan con agua y jabón, finalmente se bañan con mezcla crómica durante 4 horas para no degradar por completo la película de FTO depositada ver figura 3.7.



Figura 3.7. FTO en mezcla crómica para su limpieza.

Una vez transcurridas las 4 horas se enjuagan los sustratos con agua destilada y se colocan en un recipiente con agua desionizada ver figura 3.8.



Figura 3.8. Sustratos FTO limpios y almacenados.

Depósito de la Capa Transportadora de Electrones (ETL).

Para el depósito de la capa ETL se utilizó un óxido conductor transparente como sustrato, para el presente trabajo de investigación utilizamos óxido de estaño impurificado con flúor (FTO) comercial de la marca “Pilkington Tec 15”, el cual cuenta con 500 nm de espesor, una transmitancia > 85 % y resistividad de $1 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$.

Partiendo de la solución de TiO_2 y empleando la técnica de *spin-coater*^[86] se depositan 50 μL de solución TiO_2 sobre el sustrato FTO a 4500 rpm durante 60 segundos, una vez concluido el depósito se somete el sustrato FTO/ TiO_2 a tratamiento térmico a 550 °C durante 3 horas para alcanzar la fase deseada (anatasa) ver figura 3.9.



Figura 3.9. Sustratos vidrio/FTO/ TiO_2 en tratamiento térmico.

Depósito de la Capa Activa.

Para el depósito de la capa activa utilizaremos la técnica de *spin-coater*^[86], esta técnica se materializa en un instrumento llamado *spin-coater*, el cual inmoviliza al

sustrato (vidrio/FTO/TiO₂) durante el proceso de rotación. Para crecer la película, se siguen 4 etapas principalmente:

- Etapa 1: Se esparce 125 μL de la disolución (ver capítulo 4.4, 4.5) sobre el sustrato inmobilizado, cubriendo toda la superficie, este volumen está en exceso en relación a la cantidad que finalmente formará la película.
- Etapa 2: El sustrato se acelera hasta que se alcanza la velocidad de rotación 900 rpm. debido a la fuerza centrípeta generada en el movimiento rotatorio, la disolución se esparce sobre toda la superficie del sustrato, y se expulsa parte de ésta.
- Etapa 3: El sustrato se mantiene girando a 1000 rpm y se produce un adelgazamiento gradual del fluido. El espesor final de la película puede ser ligeramente diferente en los bordes del soporte.
- Etapa 4: Durante esta etapa, el soporte continúa girando a 900 rpm, y es la evaporación del solvente el fenómeno predominante.

Al finalizar las películas están listas para continuar el proceso y terminar la celda depositando el contacto ver figura 3.10.



Figura 3.10. Depósito del PTB7:PC₇₀BM.

Depósito de la Capa HTL y del Ánodo.

Para depositar la capa HTL el ánodo se utiliza la técnica de evaporación ^[61], se emplean dos materiales, primero se deposita una película delgada de óxido de molibdeno (MoO_3) sobre el sustrato (vidrio/FTO/ TiO_2 /PTB7:PC₇₁BM). Para efectuar el depósito de la capa HTL de MoO_3 se utiliza una mascarilla, para direccionar los contactos en la superficie del sustrato, esto con la finalidad de generar varios contactos a lo largo de toda la celda y no depositar solo una capa completa sobre el sustrato para generar solo un contacto.

Características de crecimiento de la capa HTL (MoO_3):

1. Presión inicial en la cámara (vacío): $P_i = 7 \times 10^{-5}$ mBar
2. Tiempo de depósito: $t_{dep} = 7$ minutos
3. Cantidad de material: $P_{mat} = 3$ mg

Todo el proceso se completa en 50 minutos aproximadamente, debido al tiempo que demora el equipo en alcanzar el nivel de vacío (30 minutos). Podemos realizar el crecimiento de cuatro sustratos al mismo tiempo para aprovechar más la cantidad de material, ver figura 3.11.



Figura 3.11. Depósito de la capa HTL.

Una vez crecida la película de MoO_3 , la siguiente y última capa es el depósito del ánodo formado por una capa de aluminio (Ag), para que exista conducción en el cátodo se requiere de un espesor mínimo (50 nm) [62].

Características de crecimiento del ánodo (Ag):

1. Presión inicial en la cámara (vacío): $P_i = 7 \times 10^{-5}$ mBar
2. Tiempo de depósito: $t_{dep} = 7$ minutos
3. Cantidad de material: $P_{mat} = 300$ mg

El proceso también se completa en 50 minutos aproximadamente e incluso se puede realizar el crecimiento de 4 sustratos al mismo tiempo para aprovechar más la cantidad de material, ver figura 3.12.

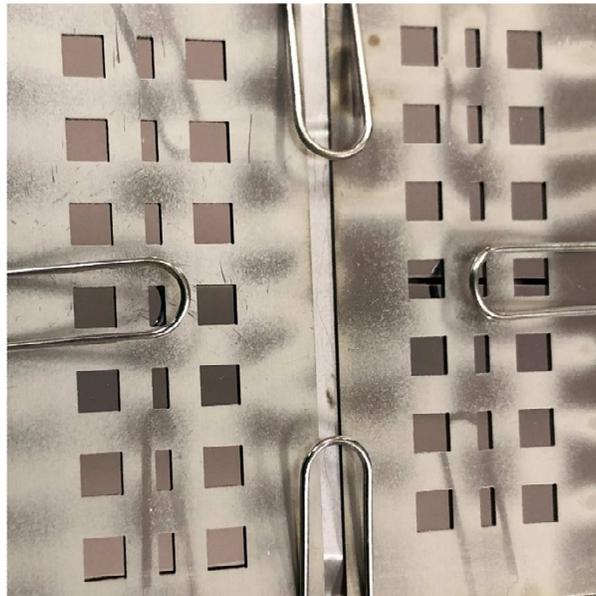


Figura 3.12 Depósito del ánodo (plata).

Una vez terminados los depósitos se somete a un último tratamiento térmico a 150 °C en atmosfera inerte ver figura 3.13, este tratamiento permite difundir los materiales entre las capas proporcionando un mejor contacto entre las diferentes películas y así mejorar el rendimiento del dispositivo fotovoltaico.



Figura 3.13. Tratamiento térmico a las celdas solares ya terminadas.

3.2 Celdas Solares Inorgánicas.

3.2.1 Desarrollo del Dispositivo Inorgánico Fotovoltaico.

Para el desarrollo del dispositivo inorgánico fotovoltaica se utiliza la configuración superestrato, esta estructura es utilizada debido a que se han alcanzado mayores eficiencias superando la barrera de 19 % de PCE en dispositivos inorgánicos fotovoltaicos.

Baño Químico (CBD).

La técnica de baño químico (CBD) se basa en una reacción química ion – ion ^[69] que se efectúa en una solución con sustratos inmersos. Esta técnica tiene algunas ventajas como lo es la simplicidad del proceso y el bajo costo. Los parámetros que afectan la técnica de baño químico son:

- El recipiente (donde se desarrolla la reacción)
- La temperatura de la solución
- El pH de la solución
- Agitación de la solución
- Tipo de reactantes
- El tipo de sustrato

Para esta investigación se utilizó un reactor marca pyrex, utilizando los sustratos de vidrio conductor previamente lavados y enjuagados, los sustratos se sumergen en el reactor (450 mL de agua destilada) colocados sobre una base de vidrio.

El proceso se desarrolla con un tiempo aproximado de 90 minutos comenzando con el control de temperatura de la solución a 90 °C el cual lleva 30 minutos con una agitación constante de 45 rpm. Una vez alcanzada y estabilizada la temperatura se vierte una solución acuosa de acetato de cadmio ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cd}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) con una concentración 0.033 M que es la fuente de cadmio, seguida de una solución acuosa de acetato de amonio ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$) con una concentración de 0.01 M, también se vierte hidróxido de amonio (NH_4OH) con una concentración de 0.02 M, que se utiliza para controlar el pH, finalmente se agrega la tiourea (NH_2CSNH_2) con una concentración de 0.04 M que actúa como la fuente de azufre para formar el sulfuro. Es importante que la temperatura se mantenga controlada durante todo el proceso, ya que, de no ser así, la capa que se forme de CdS no tendrá buena adherencia y cambiarán sus propiedades eléctricas y estructurales.

Una vez completado los 90 minutos de proceso los sustratos se enjuagan con agua desionizada y se colocan en un baño ultrasónico por un periodo de 5 minutos, que ayuda a eliminar el material que no se adhirió o depositó correctamente en el sustrato. Finalmente, después de eliminar los materiales no adheridos al sustrato con el baño ultrasónico, se secan los sustratos con nitrógeno gaseoso grado cromatográfico (N_2) y se obtiene la capa buffer depositada sobre el contacto frontal, ver figura 3.14.

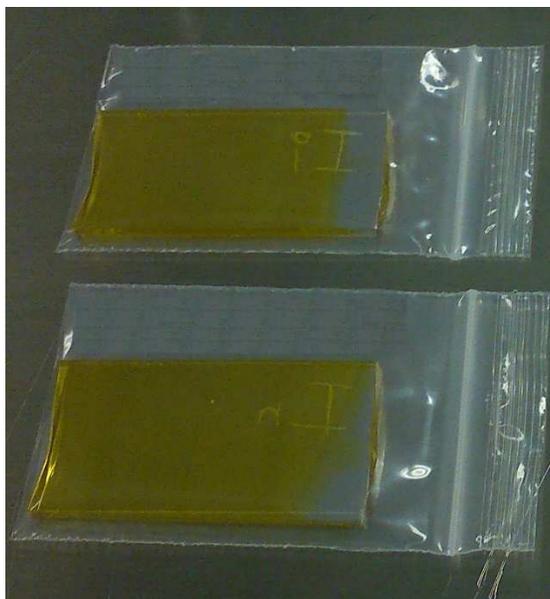


Figura 3.14. Sustratos con película CdS crecida por CBD.

Sublimación por Espacio Cercano (CSS).

En la técnica de sublimación por espacio cercano (CSS) [71], la fuente y el sustrato se encuentran a una distancia muy corta de 1 – 15 mm en vacío (10^{-6} – 10^{-3} Torr). La fuente y el sustrato son calentadas a temperaturas superiores a los 550° C, donde la fuente alcanza una temperatura más elevada que el sustrato, para que exista un gradiente de temperatura y el compuesto CdTe se sublima en átomos de Cd y Te₂, con esto, los átomos viajan hacia el sustrato, adhiriéndose y formando la película delgada de CdTe por efecto de disociación inversa.

Para este trabajo utilizamos el CdTe en polvo como material fuente, colocado en un recipiente de grafito (3 x 2 x 0.5 cm), colocamos el sustrato (vidrio conductor (SnO₂:F)/CdS) encima del recipiente de grafito y se colocan entre los calefactores (fuente y sustrato).

El proceso de la técnica de CSS cuenta con una duración aproximada de 3.5 horas debido a la etapa de enfriamiento (2.5 horas de enfriamiento). Se coloca el recipiente de grafito con el sustrato entre los calefactores y se comienza con la etapa

de vacío hasta alcanzar $3 \times 10^{-2} - 1 \times 10^{-1}$ Torr (30 minutos para alcanzar el vacío) ver figura 3.15. Una vez alcanzado el nivel de vacío comenzamos con el calentamiento de la fuente y el sustrato. Al momento de alcanzar las temperaturas en la fuente ($650 \text{ }^\circ\text{C}$) y el sustrato ($550 \text{ }^\circ\text{C}$) realizamos una cuenta regresiva de 5 minutos que es el tiempo de crecimiento de la capa absorbente (CdTe).

Una vez transcurrido el tiempo (5 minutos), se apagan los calefactores (fuente y sustrato) y comienza el proceso de enfriamiento que es por convección (hasta alcanzar $50 \text{ }^\circ\text{C}$).

Parámetros utilizados para la técnica de CSS:

- ❖ Temperatura de la fuente: $T_f = 650 \text{ }^\circ\text{C}$
- ❖ Temperatura del sustrato: $T_s = 550 \text{ }^\circ\text{C}$
- ❖ Presión (vacío): $3 \times 10^{-2} - 8 \times 10^{-1}$ Torr
- ❖ Tiempo de depósito: $t_{dep} = 5$ minutos

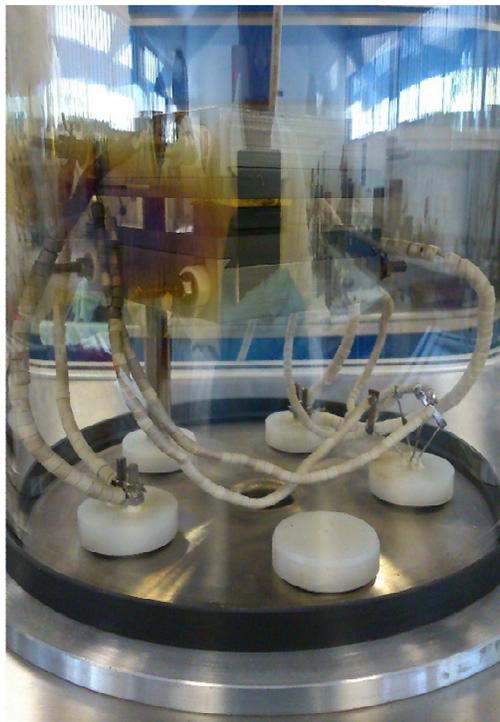


Figura 3.15 Calefactores del equipo de CSS.

Tratamiento Térmico en Vapores de CdCl₂

Para el proceso de tratamiento térmico se usó una técnica que consiste en exponer la superficie de la capa de CdTe con la fase gaseosa del CdCl₂^[72]. Este proceso es similar al de CSS, donde el material fuente es el CdCl₂ y el sustrato está formado por SnO₂:F/CdS/CdTe.

El material fuente (CdCl₂) se colocó en un recipiente de grafito y encima del recipiente se coloca el sustrato (vidrio/SnO₂:F/CdS/CdTe), para colocarlos entre los calefactores (fuente y sustrato), después se comienza a generar el vacío hasta alcanzar $3 \times 10^{-2} - 1 \times 10^{-1}$ Torr (30 minutos para alcanzar el vacío), una vez logrado, encendemos los calefactores hasta la temperatura de 415 °C en la fuente y 410 °C en el sustrato.

El tiempo de tratamiento en de la fase gaseosa del CdCl₂ fue de 10 minutos, después de transcurrido el tiempo se apagan ambos calefactores y empieza la etapa de enfriamiento que es por convección (hasta alcanzar 50 °C).

Parámetros utilizados para el tratamiento térmico con CdCl₂:

- Temperatura de la fuente: $T_f = 415$ °C
- Temperatura del sustrato: $T_s = 370, 380, 390, 400, 410$ °C
- Presión (vacío): $3 \times 10^{-2} - 1 \times 10^{-1}$ Torr
- Tiempo de tratamiento: $t_{trat} = 10$ minutos

Al terminar el tratamiento térmico con CdCl₂ se limpia la superficie del sustrato en metanol a una temperatura entre 50 y 60 °C durante 20 segundos, para eliminar el excedente de CdCl₂.

Evaporación del Contacto Posterior (Cu-Au).

Para realizar el contacto posterior se utilizó la técnica de evaporación térmica [63], para esta investigación se emplearon dos materiales, primero se depositó cobre (Cu) sobre el sustrato (vidrio/SnO₂:F/CdS/CdTe). Para el crecimiento del cobre en

el equipo de evaporación primero se realizaron experimentos para conocer el espesor del cobre a depositar. La curva se realizó con crecimientos de cobre a diferentes tiempos y midiendo el espesor por perfilometría.

Para el depósito de la capa de cobre se utilizó una mascarilla para direccionar los contactos en la superficie del CdTe, esto con la finalidad de generar varios contactos a lo largo de toda la celda y no depositar solo una capa completa sobre la película CdTe para generar solo un contacto ver figura 3.16.

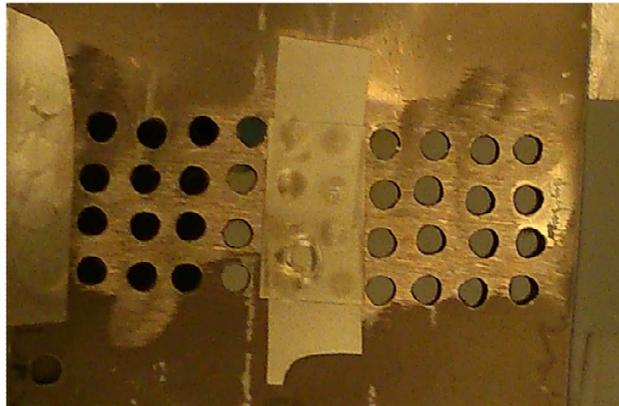


Figura 3.16 Mascarilla de depósito del dispositivo inorgánico fotovoltaico.

Características de crecimiento del cobre:

1. Presión inicial en la cámara: $P_i = 7 \times 10^{-5}$ mBar
2. Presión en la cámara durante el depósito: $P_{dep} = 1 \times 10^{-4} - 2 \times 10^{-4}$ mBar
3. Tiempo de depósito: $t_{dep} = 2.5$ minutos

Todo el proceso se completa en 50 minutos aproximadamente, en gran parte por el tiempo que demora el equipo en alcanzar el nivel de vacío (30 minutos). Una vez crecida la película de cobre, la siguiente y última capa para terminar la celda solar en con figuración “superestrato”, es el depósito de la capa de oro (Au).

Características del crecimiento de la capa de Au:

1. Presión en la cámara: $P_i = 7 \times 10^{-5}$ mBar

2. Presión en la cámara durante el depósito: $P_{dep} = 1 \times 10^{-4} - 2 \times 10^{-4}$ mBar
3. Tiempo de depósito: $T_{dep} = 10$ minutos

Para depositar la capa de oro se utilizó la misma mascarilla que se empleó para el depósito de la película de cobre.

Tratamiento Térmico.

Al completar el depósito de la capa de oro, por último, se realiza un tratamiento térmico para difundir el cobre y así terminar el desarrollo de la celda solar en configuración de “superestrato” ver figura 4.17.

Características del tratamiento térmico:

1. Temperatura de tratamiento térmico: $T = 150$ °C
2. Tiempo de tratamiento térmico: $t = 20$ minutos
3. Tipo de atmósfera en el horno: atmósfera abierta



Figura 4.17 Cámara de la mufla para el último tratamiento térmico.

3.3 Métodos de caracterización.

3.3.1 Simulador Solar.

Finalmente se caracterizan los dispositivos fotovoltaicos en un simulador solar AM 1.5 ver figura 3.18.



Figura 3.18 Medición de la curva JV en el simulador solar AM1.5.

Con el simulador solar AM1.5 obtenemos la curva característica corriente-voltaje a partir de la cual podemos determinar la eficiencia, la corriente de corto circuito, la diferencia de potencial de circuito abierto y el factor de forma del dispositivo fotovoltaico.

Capítulo 4 (Resultados y Discusión).

En este capítulo se muestran los resultados de las diferentes caracterizaciones realizadas a los dispositivos fotovoltaicos. El primero es el dispositivo orgánico fotovoltaico patrón, el cual sirvió para encontrar las condiciones óptimas de desarrollo de los dispositivos fotovoltaicos, el cual fue construido por medio de diferentes técnicas de depósito como lo son el *spin-coating* [86] y evaporación [61] térmica, todo en una atmosfera inerte y alto vacío respectivamente, en esta etapa se comenzó a realizar variación de parámetros para el depósito de las diferentes películas que forman el dispositivo fotovoltaico.

En la segunda parte se presentarán los resultados correspondientes los dispositivos orgánicos fotovoltaicos impurificando la capa activa con nanopartículas de plata. La tercera parte de la investigación son los resultados correspondientes a los dispositivos orgánicos fotovoltaicos impurificado con óxido de grafeno. La última parte de la investigación se muestran los resultados del dispositivo inorgánico fotovoltaico para mostrar el rendimiento de los dispositivos fotovoltaicos.

Para construir los dispositivos fotovoltaicos se caracterizaron las películas delgadas depositadas de manera separada y depositadas una tras otra formando la estructura súperestrato invertida (dispositivo orgánico fotovoltaico) y la estructura súperestrato (dispositivo inorgánico fotovoltaico), estas películas se caracterizaron mediante el uso de difracción de rayos X para corroborar el depósito del material deseado, la microscopía electrónica de barrido de alta resolución para apreciar la morfología y composición de la película depositada, la microscopía electrónica de transmisión para observar la forma de los nanomateriales empleados, UV visible para comprobar la alta transparencia óptica y la absorción de las películas, simulador solar AM1.5 para obtener la eficiencia máxima de los dispositivos y eficiencia cuántica para obtener la banda prohibida de la capa activa.

4.1 Celdas Solares Orgánicas

4.1.1 Dispositivo Orgánico Fotovoltaico Patrón.

4.1.1.1 Caracterización de las Películas Delgadas del Dispositivo Patrón.

Óxido Conductor Transparente

Difracción de Rayos X (DRX) de la Película Delgada de SnO₂:F.

Para realizar la caracterización por difracción de rayos X (DRX) se utilizó el difractómetro de la marca Rigaku Ultima IV, utilizando la técnica de haz rasante. Primero se enfocó en comprobar si existía la película de SnO₂:F (FTO) en el vidrio conductor (TCO) comercial, el difractograma de estos resultados se muestra en la figura 4.1, el cual concuerda con el patrón de difracción JCPDF #91-202.

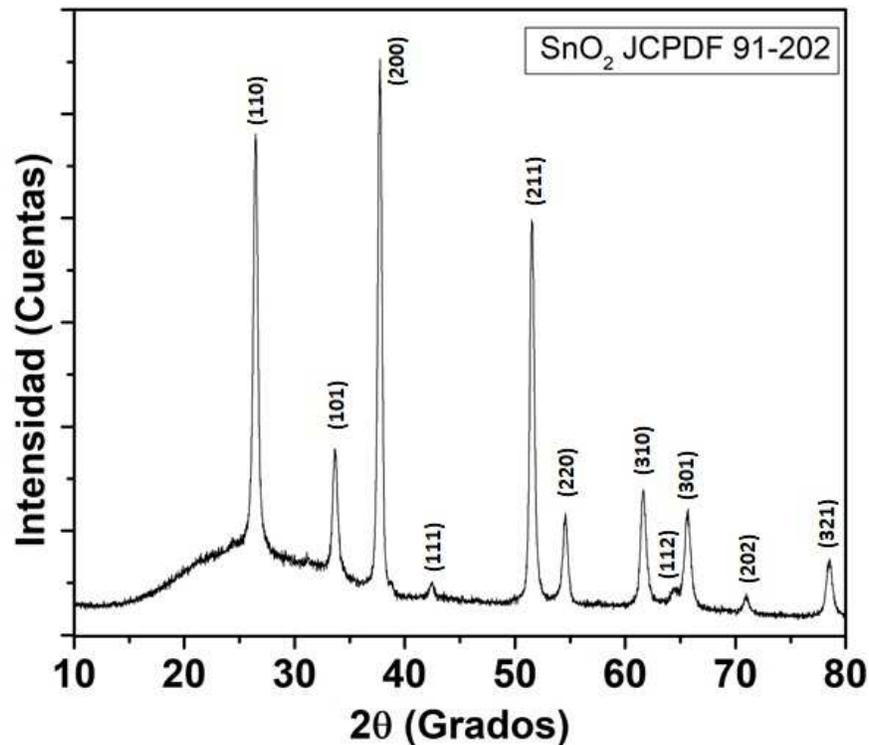


Figura 4.1 Difractograma del vidrio conductor SnO₂:F (FTO).

El difractograma muestra picos de difracción en $2\theta = 26.58, 33.87, 37.94, 42.63, 51.76, 54.75, 61.87, 64.72, 65.95, 71.26, 78.69$ que corresponden a los planos (110), (101), (200), (111), (211), (220), (310), (112), (301), (202) y (321) respectivamente del $\text{SnO}_2:\text{F}$, que corresponde a una estructura tipo casiterita con grupo espacial $P4_2/mnm$, con esto se comprobó la existencia de la fase del óxido de estaño impurificado con flúor (FTO) sobre el vidrio.

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de la película delgada de $\text{SnO}_2:\text{F}$.

Una caracterización importante del cátodo FTO es la morfología de la película, para esto se utilizó un microscopio de barrido de alta resolución de la marca Hitachi SU8230, en la figura 5.2 se puede ver la película del FTO, la cual se encuentra libre de huecos y con formación rugosa, esto beneficia al dispositivo fotovoltaico porque existe una mayor superficie de contacto lo cual ayuda al flujo de electrones debido a que los electrones que forman parte de la corriente se encuentran en la superficie de cada una de las películas.

Otra característica observable en la figura 4.2 es la uniformidad del tamaño de grano el cual cuenta con 2 tamaños, esto se nota en los granos de mayor tamaño (no mayores a 400 nm) rodeados de pequeños (con promedio de 100 nm).

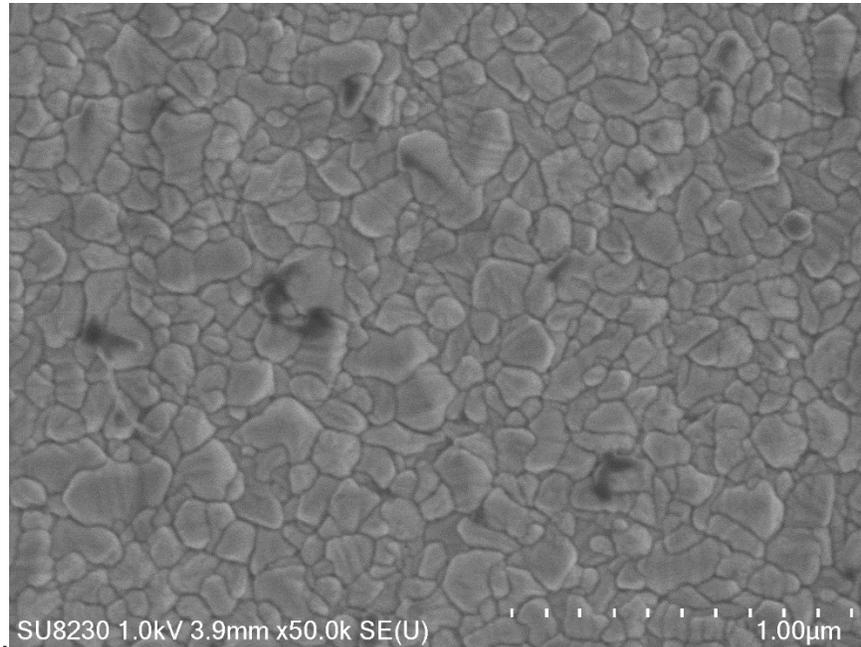


Figura 4.2 Morfología del cátodo FTO del dispositivo fotovoltaico.

Capa Transportadora de Electrones (ETL) Película Delgada de TiO₂.

Después de verificar la existencia de la película oxido conductor transparente (TCO) en el sustrato FTO comercial (vidrio/SnO₂:F), se realizó el crecimiento de la capa transportadora de electrones (dióxido de titanio) sobre el sustrato FTO.

Difracción de Rayos X de la Capa ETL.

La primera caracterización de la película fue la difracción de rayos X la cual nos proporciona la estructura cristalográfica del material depositado, en la figura 4.3 se muestra el difractograma de la capa ETL sobre porta muestras (vidrio Pilkington Tec 15), debido al espesor de la película delgada TiO₂ (40 nm de espesor) el difractograma muestra una curva perteneciente a la parte amorfa del sustrato (porta muestras), con crecimiento preferencial en la dirección 101 y fase anatasa con JCPDF #86-1157.

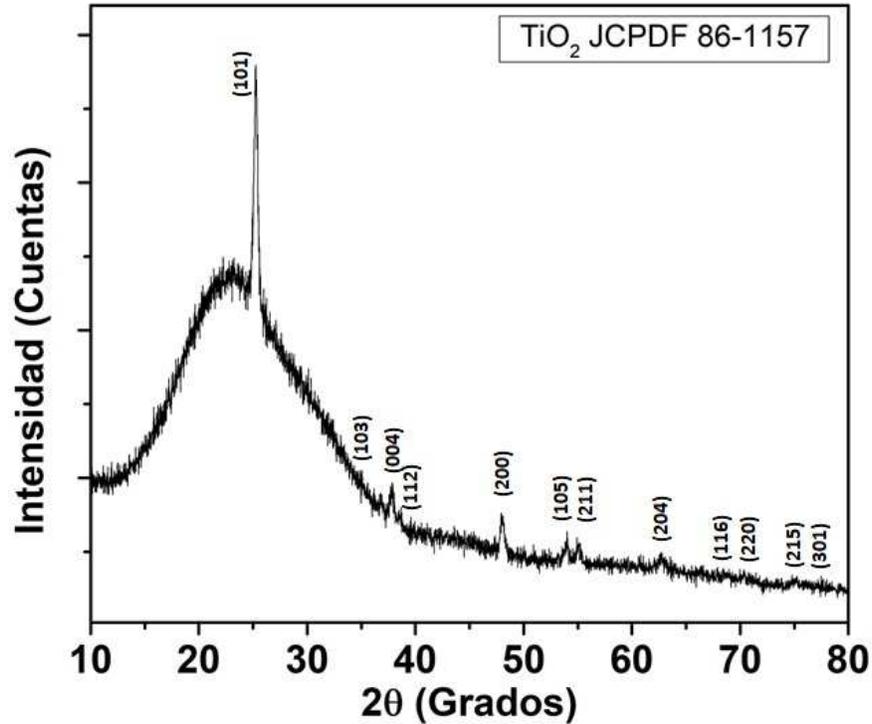


Figura 4.3 Difractograma TiO₂ sobre porta muestras (vidrio Pilkington TEC 15).

El difractograma muestra picos de difracción en $2\theta = 26.58, 33.87, 37.94, 38.97, 42.63, 51.76, 54.75, 61.87, 64.72, 65.95, 71.26, 78.69$ que corresponden a los planos (101), (103), (004), (112), (200), (105), (211), (204), (116), (220), (215) y (301) respectivamente del TiO₂, estos picos de difracción pertenecen a una estructura tipo anatasa.

Una vez ratificado el TiO₂ depositado por la técnica de *spin-coating*, el TiO₂ se depositó ahora sobre el sustrato FTO del dispositivo fotovoltaico, en la figura 4.4 se muestra el difractograma correspondiente del FTO (SnO₂:F) / ETL (TiO₂), el patrón muestra una orientación preferencial (110) esto debido a la presencia de la fase de TiO₂ y al tiempo de tratamiento térmico que es de 3 horas.

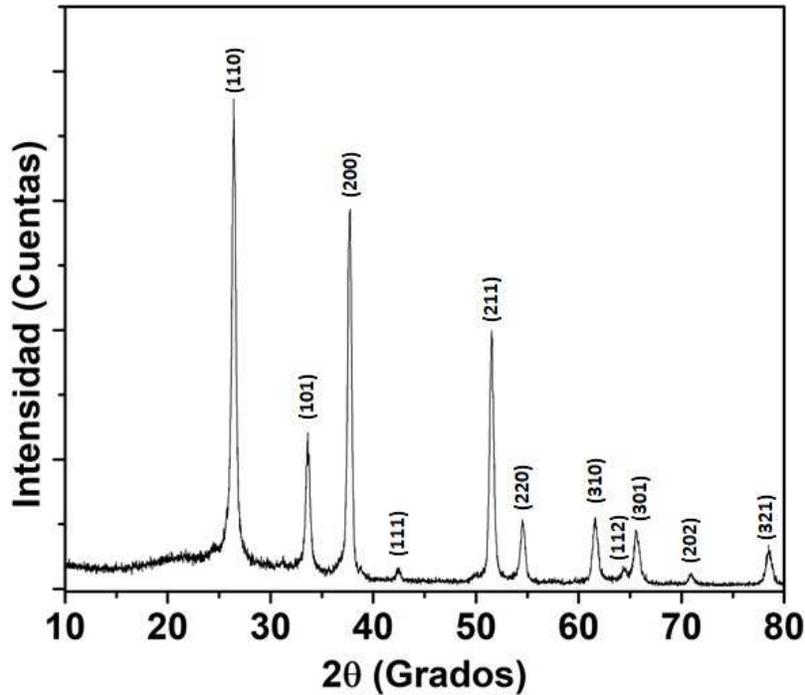


Figura 4.4 Difractograma de la capa ETL sobre el sustrato FTO.

El difractograma muestra picos de difracción en $2\theta = 26.58, 33.87, 37.94, 42.63, 51.76, 54.75, 61.87, 64.72, 65.95, 71.26, 78.69$ que corresponden a los planos (110) (101), (200), (111), (211), (220), (310), (112), (301), (202) y (321), el cual conserva la estructura depositada del TiO_2 .

UV Visible de la Capa ETL.

Una de las caracterizaciones importantes es la transmitancia de la película ETL, esto debido a que es necesario que el 100 % de la luz atraviese la película y logre llegar a la capa activa para generar energía, en la figura 4.5 se muestra la gráfica correspondiente a la transmitancia de la película ETL, la película (40 nm de espesor) muestra una transmisión del 98 %, esto es deseable y muestra que solamente no se aprovecha el 2 % de la energía que llega al dispositivo fotovoltaico, esta caracterización se realizó sobre un sustrato porta muestras para obtener el

resultado correspondiente a la película ETL evitando factores reflejantes con otras películas previamente depositadas.

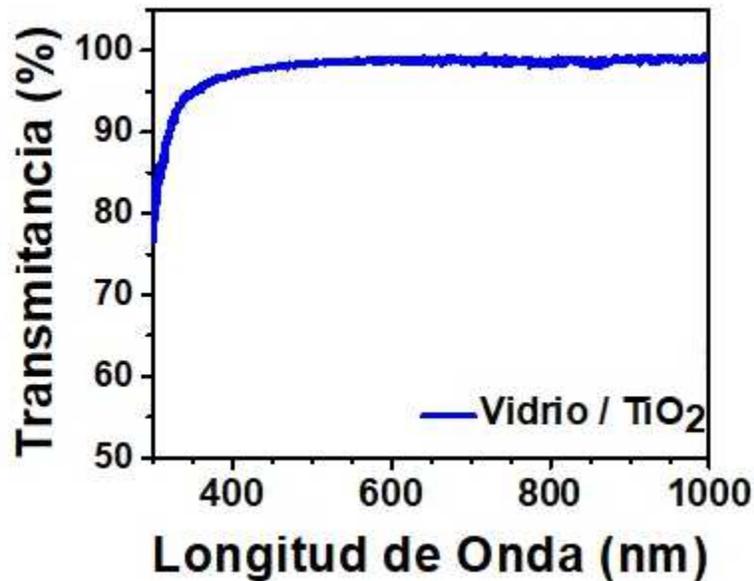


Figura 4.5 Transmitancia de la película de TiO₂ (ETL) sobre porta muestras (Vidrio Pilkington Tec 15).

Después de adquirir el resultado de la película ETL sobre porta-muestra, se realizó la caracterización de la película sobre el sustrato del dispositivo fotovoltaico, esto para obtener el resultado real que se puede adquirir por impurezas que generan reflejos en las películas previamente depositadas, en la figura 4.6 se muestra la gráfica de la transmitancia de la película ETL y nos muestra una transmisión del 90 %, ahora ésta nos muestra impurezas, defectos, contaminación que se encuentran en la película de FTO previamente depositada.

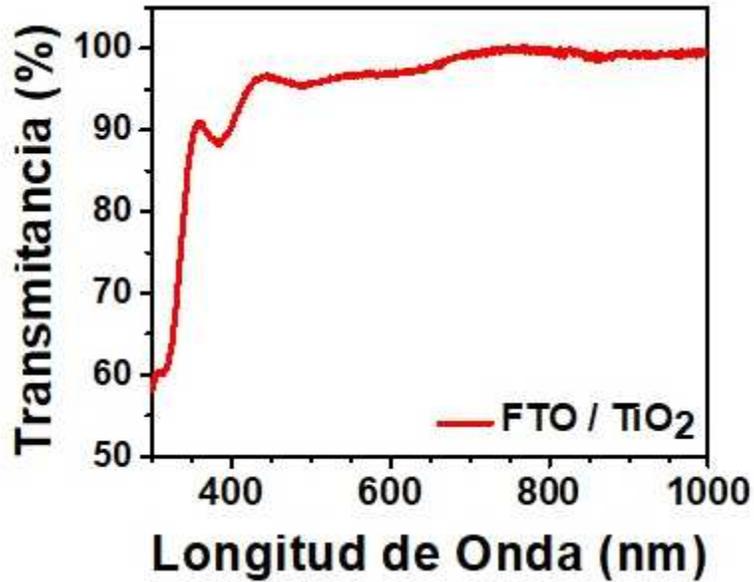


Figura 4.6 Transmitancia de la película de TiO₂ (ETL) sobre el sustrato FTO.

Morfología de la Capa ETL.

Una vez conocida la transmitancia de la película ETL, se obtuvieron imágenes de la morfología de la película delgada, en la figura 4.7 se muestran la superficie de la película de TiO₂, como se observa, la película está libre de huecos lo que nos ayuda para evitar cortos circuitos entre el cátodo FTO y la capa activa.

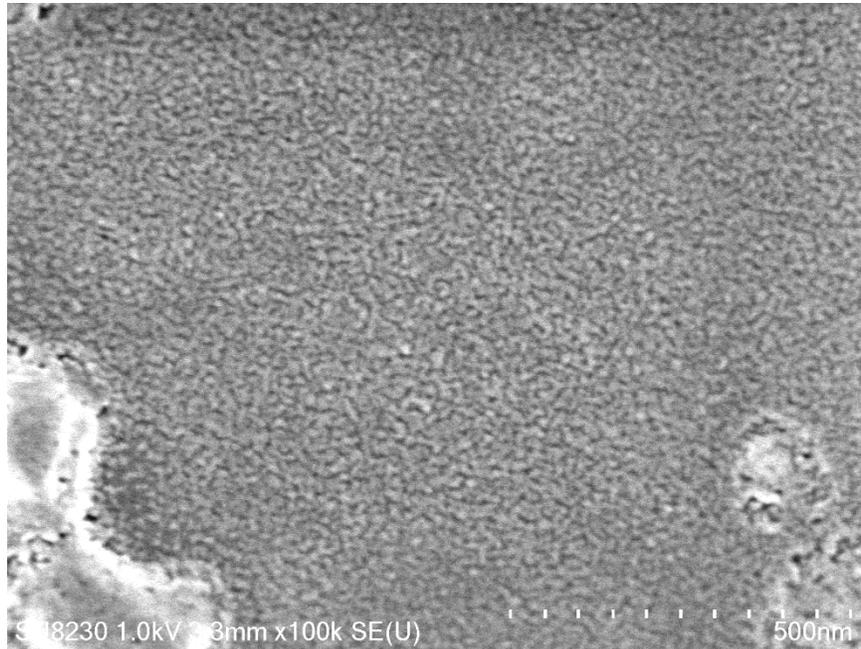


Figura 4.7 Imágenes SEM de la morfología de la película de TiO₂.

Otra particularidad de la imagen es la presencia de aglomerados de TiO₂ esto se debe a la antigüedad de la solución, que en ese momento tenía 1 mes de preparada.

Mapeo, Análisis Químico y Espesor de la Película ETL.

Después de conocer la morfología de la película ETL, se decidió conocer el espesor de la película, para esto se utilizó un microscopio de doble haz usando la técnica FIB (Focus Ion Beam) [82], con esta técnica se generaron excavaciones en la película como se puede ver en las figuras 4.8. Esto para obtener una lámina delgada de la sección transversal de la estructura.

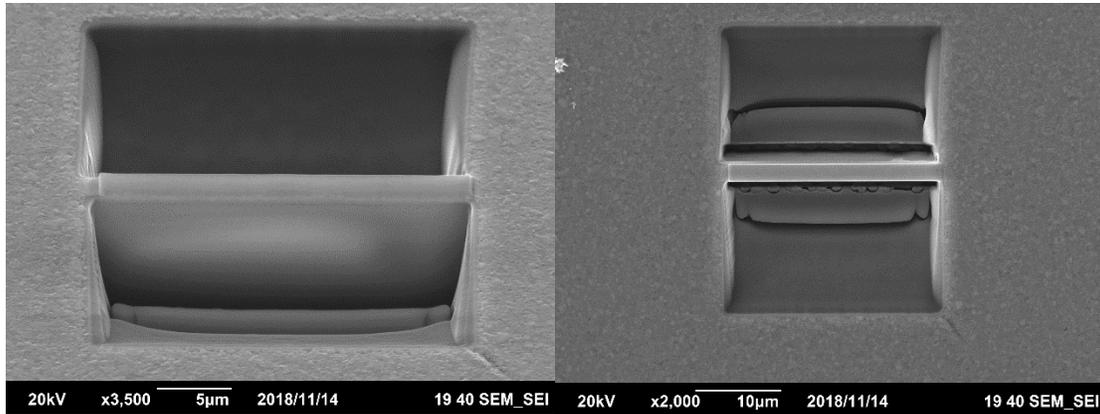


Figura 4.8 Imágenes de microscopio de barrido de doble haz (FIB).

Una vez adquirida la lámina se obtuvieron imágenes SEM ver figura 4.9 a), esta imagen nos muestra una película delgada de forma transversal con un espesor de libre de huecos y depositada de manera homogénea sobre la superficie (sustrato silicio)

En la zona marcada en la figura 4.9 a) se realizó un mapeo para determinar la existencia del material en la zona seleccionada, el cual se puede observar en la imagen 4.9 b) y c) donde el Oxígeno y el Titanio se encuentran depositados sobre el sustrato de silicio y en la imagen 4.9 d) se muestra el resultado de la superposición de los mapeos realizados de oxígeno y de titanio, mostrando la presencia del TiO_2 depositado y con un espesor de 40 nm,

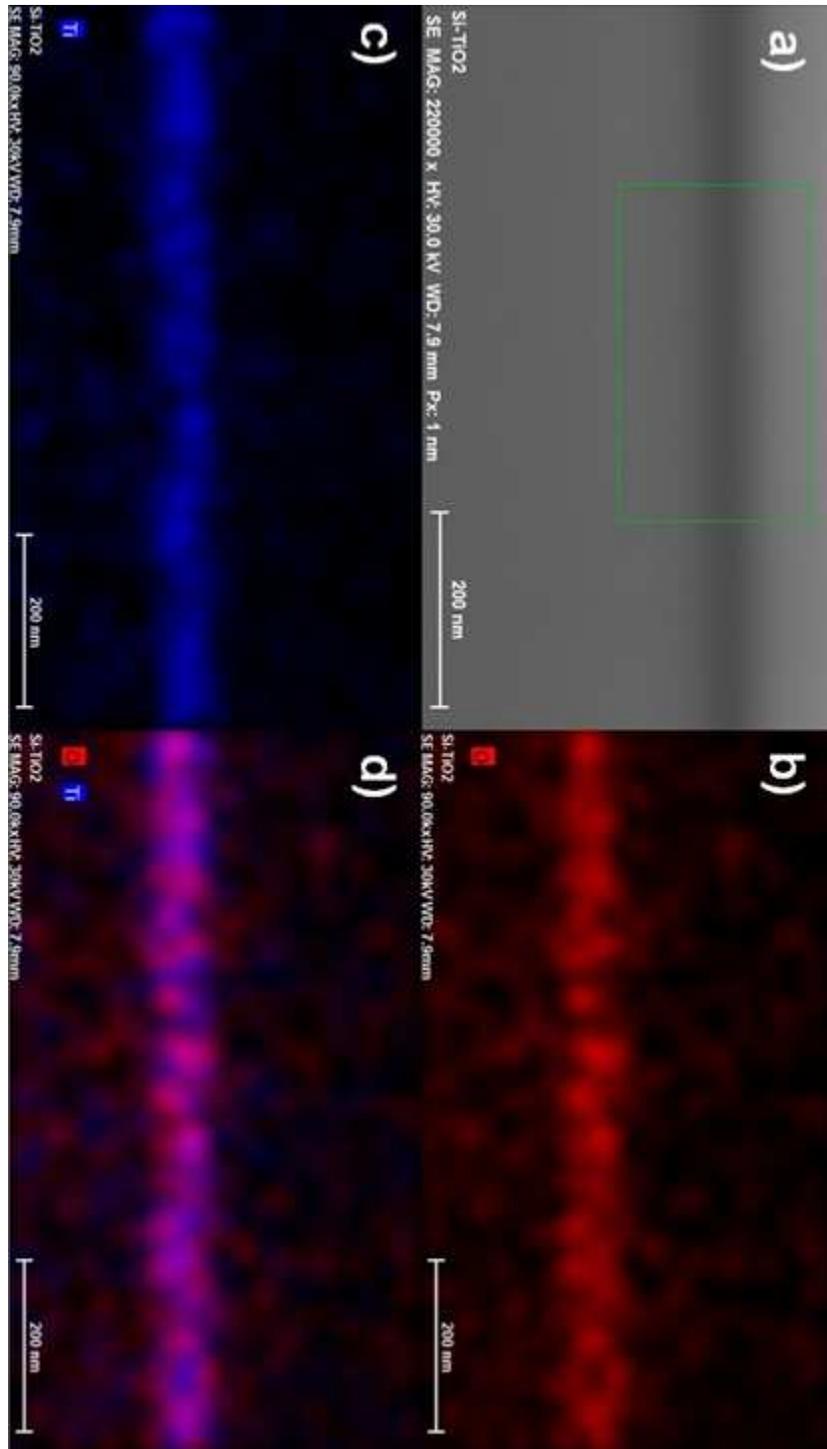


Figura 4.9 a) Imágenes SEM de la sección transversal del sustrato vidrio/SnO₂:F/TiO₂, b) Mapeo correspondiente al Oxígeno, c) Mapeo correspondiente al Titanio y d) Mapeo correspondiente a la superposición del Oxígeno y del Titanio.

Este análisis también se cuantificó mediante un análisis de espectroscopía dispersión de energía (EDS) y en la imagen 4.10 se muestra el espectro mostrando la presencia del Ti y O en pequeña cantidad esto se debe a que el TiO_2 se diluyó en relación 1:4 para obtener los mejores resultados en eficiencia.

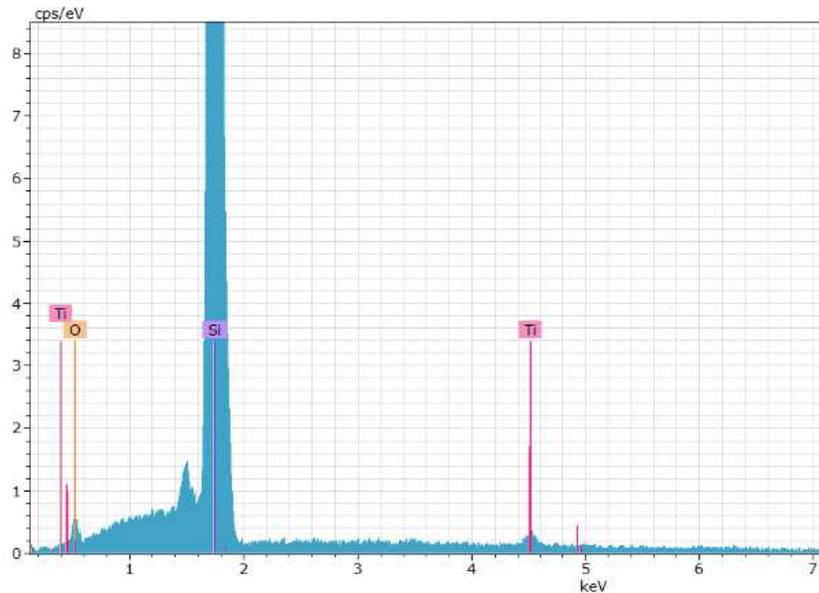


Figura 4.10 Espectro EDS del análisis químico del corte transversal de la película de TiO_2 .

Capa Activa (Película Delgada de PTB7:PC₇₀MB)

La capa activa es la película principal de esta investigación debido a que en ésta se realiza la integración con nanopartículas de plata y óxido de grafeno, y es la capa encargada de realizar el proceso de conversión de energía.

UV visible de la Película Delgada de PTB7:PC₇₀MB

La primera caracterización realizada a la película es la absorbancia del material depositado, para esto primero se realizó el depósito sobre sustrato porta-muestras para caracterizarlo y así determinar el ancho de banda prohibida (Band gap) de la

película, para esto se empleó la absorbancia de la película delgada PTB7:PC70BM que se muestra en la figura 5.11. En el resultado adquirido podemos observar los picos característicos del polímero PTB7, estas señales se localizan a 627 y 684 nm y corresponden a las transiciones π y π^* respectivamente. además, podemos notar que la película cuenta con una mayor absorción en la región de 580 – 730 nm y una menor absorción en la región de 350 – 550 nm.

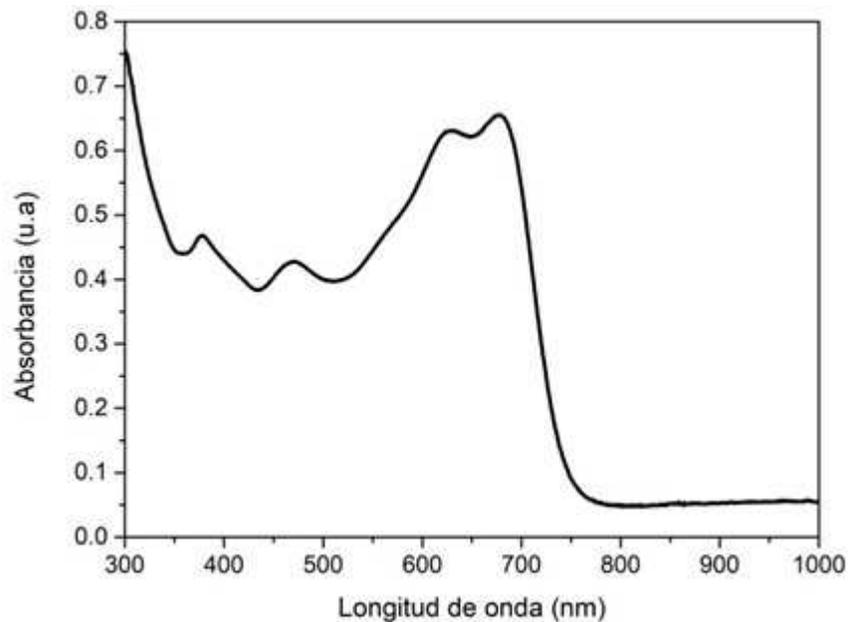


Figura 5.11 Absorbancia de la capa activa sobre sustrato porta muestras.

Para determinar el ancho de banda prohibida se utilizó el programa Origin para derivar la absorbancia, la cual se puede observar en la figura 4.12, donde nos muestra el band gap en 1.71, correspondiente a la mezcla del polímero y el fullereno utilizados como capa absorbente del dispositivo fotovoltaico.

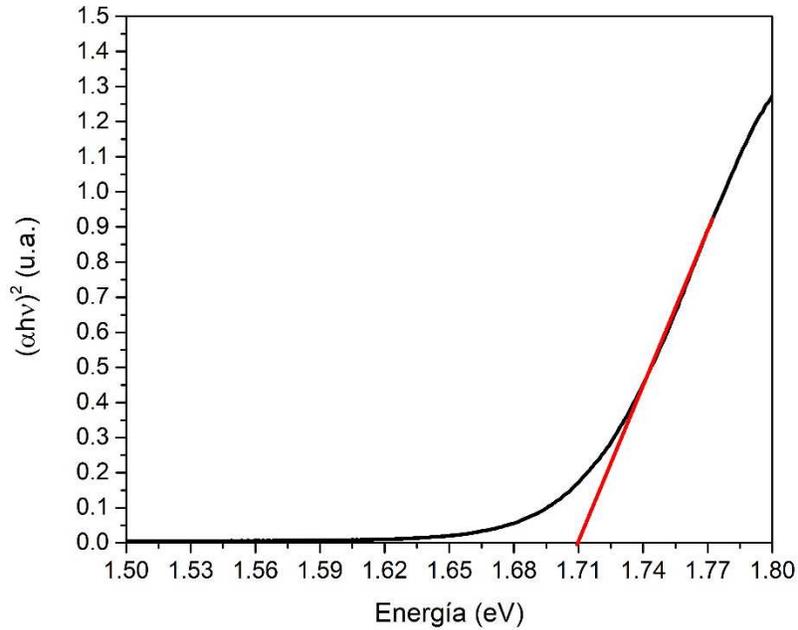


Figura 4.12 Band gap de la capa activa mediante absorbancia.

SEM de la Película Delgada de PTB7:PC₇₀MB.

Para determinar el espesor de la película depositada utilizamos nuevamente el microscopio electrónico de barrido de doble haz para adquirir una lámina delgada de la sección transversal de la película, en la figura 4.13 se muestra las imágenes de SEM de la excavación.

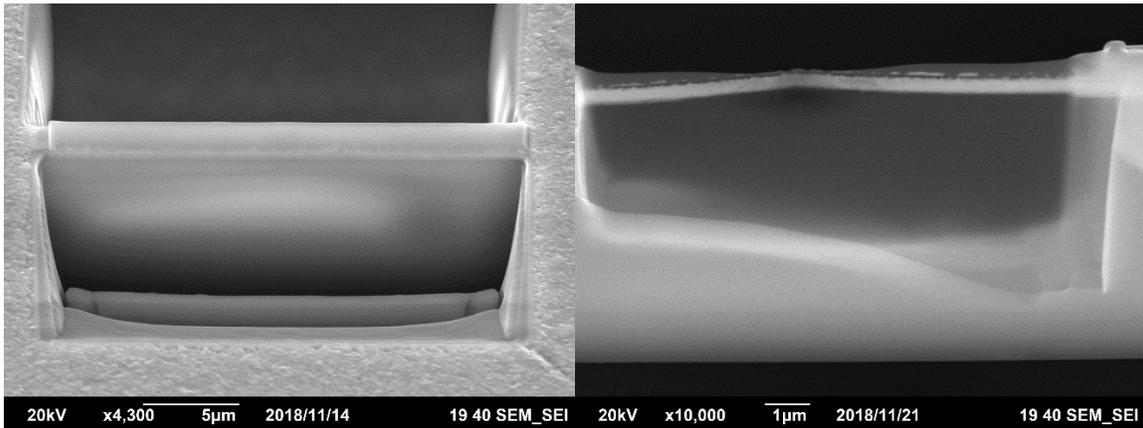


Figura 4.13 Excavación transversal del dispositivo fotovoltaico.

Con la lámina obtenida por el microscopio electrónico de doble haz (FIB) del dispositivo fotovoltaico, se utilizó el software DigitalMicrograph para determinar el espesor de la capa activa, en la figura 4.14 se muestra el análisis del espesor de todo el dispositivo, determinando un espesor para la capa activa aproximadamente de 100 nm reportado en la literatura ^[83] para obtener la mayor conversión de energía (PCE)

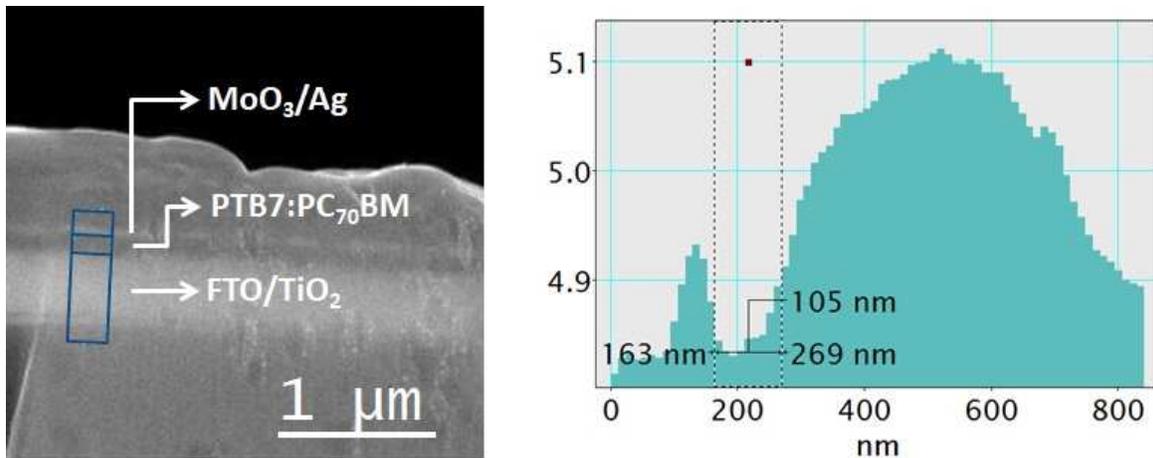


Figura 4.14 Análisis del espesor del dispositivo fotovoltaico.

Análisis Químico de la Película Delgada de PTB7:PC₇₀MB.

Para cerciorarnos de que efectivamente si se depositaron los materiales se realizó el análisis químico de todo el dispositivo fotovoltaico y comprobar el depósito mediante las diferentes técnicas utilizadas, el cual se muestra en 4.15.

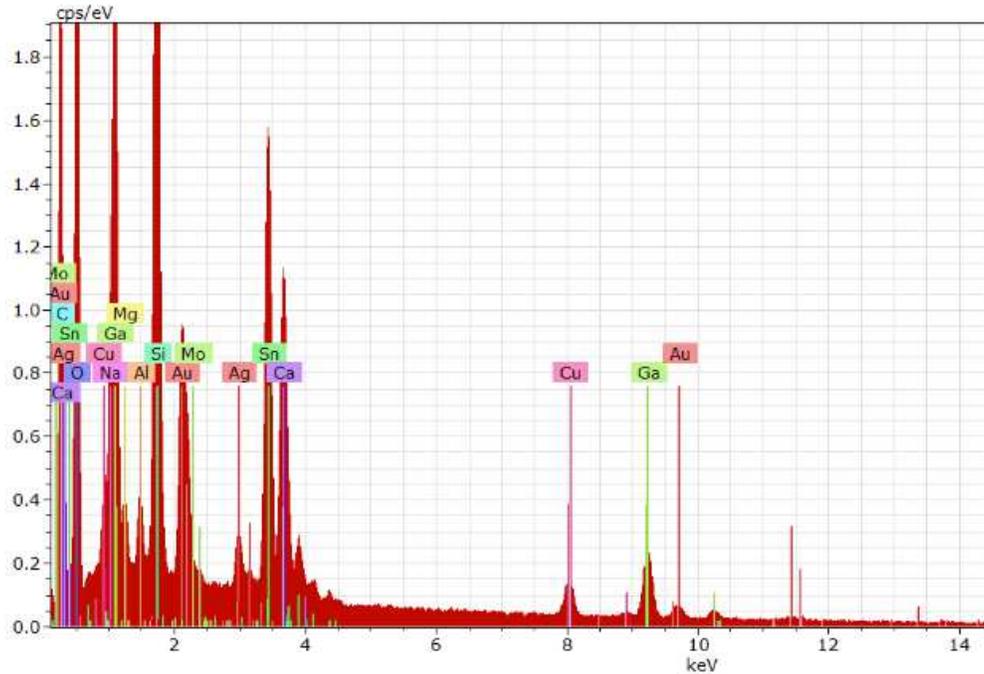


Figura 4.15 Análisis Químico de la celda solar completa.

El análisis químico nos muestra la presencia de los materiales empleados para construir el dispositivo fotovoltaico y elementos adicionales que forman parte del equipo utilizado (rejilla y microscopio de barrido de doble haz). La variación en la intensidad del espectro EDS en cada uno de los materiales se debe a la variación en espesor de cada una de las películas depositadas como ejemplo podemos notar la diferencia en intensidad del Sn y el Ag, esto debido a que la capa depositada de estaño es de 500 nm aproximadamente por ser comercial y la capa de plata depositada por evaporación térmica es 100 nm aproximadamente, para esto se realizó un mapeo de la sección transversal como se puede observar en la figura 4.16

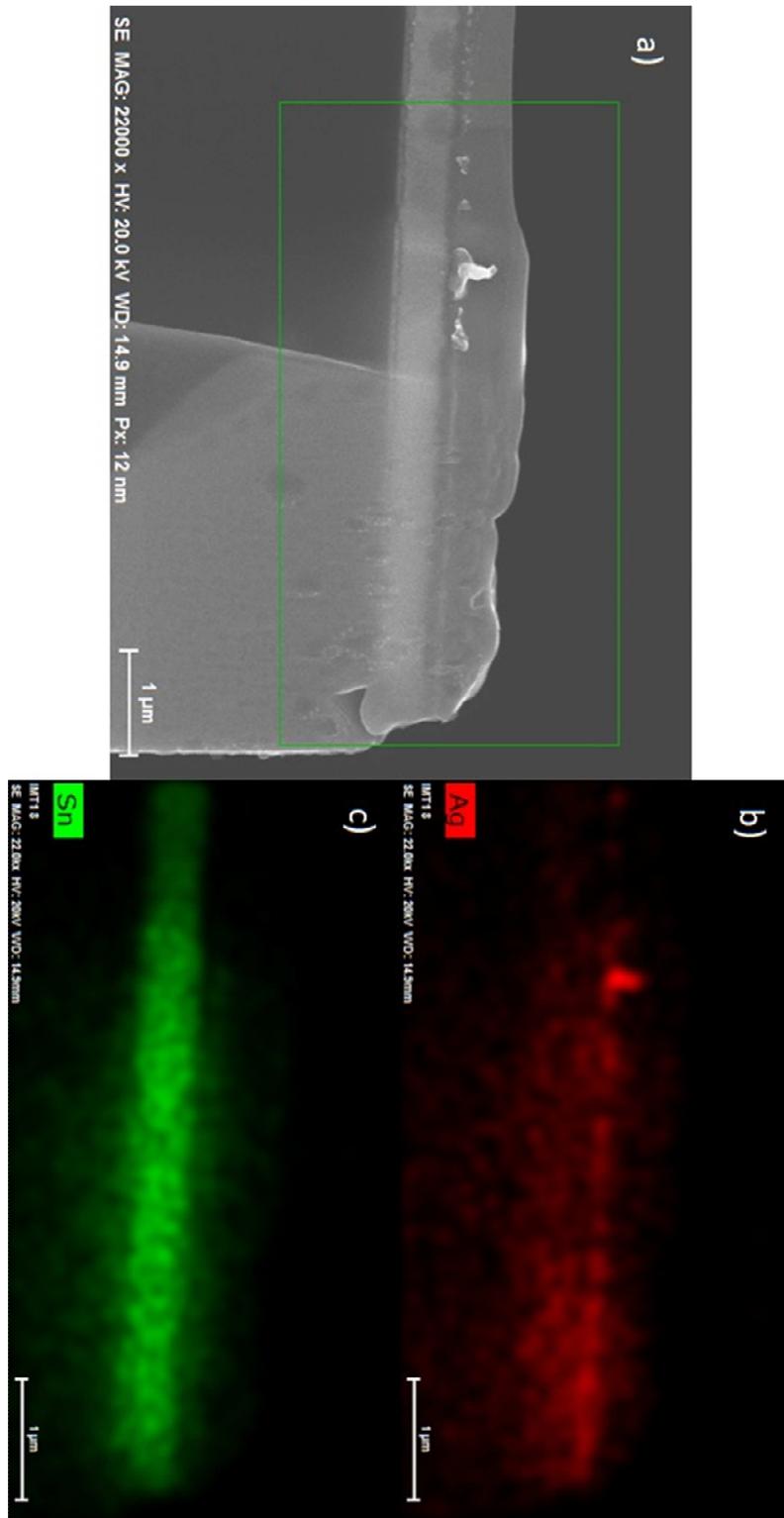


Figura 4.16 Mapeo de los elementos que constituyen a la celda solar, a) Zona de análisis, b) ánodo (plata), c) cátodo (estaño).

Una vez identificados los materiales depositados, se muestran perfectamente los contactos identificados por el mapeo (Ánodo (plata) y Cátodo (Estaño)), la zona comprendida entre los contactos está formada por la capa activa (principalmente carbón) menos de 100 nanómetros, la capa transportadora de electrones (TiO_2) menos de 40 nanómetros de espesor y la capa transportadora de huecos (MoO_3) en un rango de 5 – 10 nm debido a la curva de calibración diseñada previamente.

4.1.1.2 Caracterización Eléctrica del Dispositivo Orgánico Fotovoltaico Patrón.

Una vez caracterizados los materiales a depositar e impurificar se concluyó el dispositivo fotovoltaico patrón, para esto nos enfocamos en modificar las capas transportadoras de portadores mayoritarios (electrones y huecos).

Variación de la Concentración de la Capa ETL del Dispositivo Orgánico Fotovoltaico Patrón.

Para la caracterización eléctrica de los dispositivos fotovoltaicos, se utilizó un simulador solar calibrado a condiciones AM1.5 con una celda solar estándar-calibrada de la empresa Newport ^[83].

En primer lugar, modificamos la concentración de la capa transportadora de electrones, esto nos ayudó para tener una referencia del espesor necesario de la capa ETL, en nuestro caso 40 nm, esto se puede ver en el capítulo 5.2.3.

Como podemos observar en la figura 4.17 la variación de la concentración nos muestra un mejor rendimiento cuando utilizamos la dilución del TiO_2 en relación 1:4 (1 mililitro de solución TiO_2 : 4 mililitro de alcohol etílico), la cual se caracterizó y discutió con anterioridad en el capítulo 5.2, esta dilución nos proporcionó el espesor de 40 nm reportado en la literatura ^[2, 3, 4] para obtener la mayor PCE, evitando un espesor muy grueso con el cual los portadores mayoritarios se reconvienen y no

alcancen el cátodo, también un espesor muy delgado para obtener una película uniforme libre de cavidades las cuales generar un contacto defectuoso.

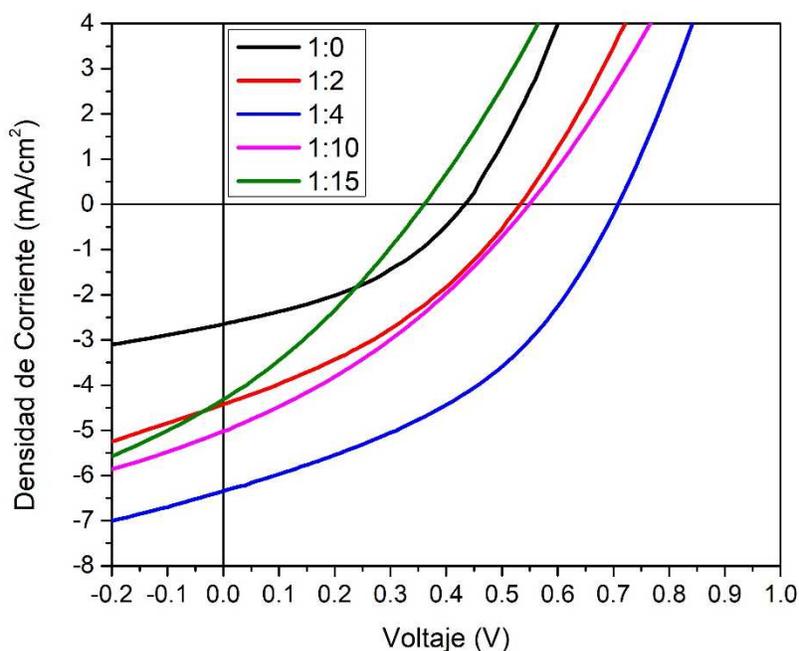


Figura 4.17 Curva JV correspondiente a la variación de la concentración de TiO₂.

Otra característica importante a resaltar en la figura 4.17 es que las curvas JV no presentan “roll over” lo cual nos ofrece información respecto al tipo de contacto formado por el MoO₃ y la plata, el cual es óhmico.

Partiendo de los datos obtenidos de la curva JV, podemos ver la misma tendencia en la diferencia de potencial de circuito abierto (V_{oc}), la densidad de corriente de corto circuito (J_{sc}), el factor de forma (FF) y la eficiencia (η) (figura 4.18), esto nos da información relevante del depósito de la capa activa con la diferencia en los resultados de la gráfica con la relación 1:0 en el FF , donde si discrepa con la tendencia, estos resultados corresponden a las curvas de la variación de concentración y corroboramos el mejor desempeño en la curva con relación de variación de concentración 1:4, alcanzando un máximo de $\eta = 1.81\%$ de PCE, estos resultados se muestran en la tabla 4.1.

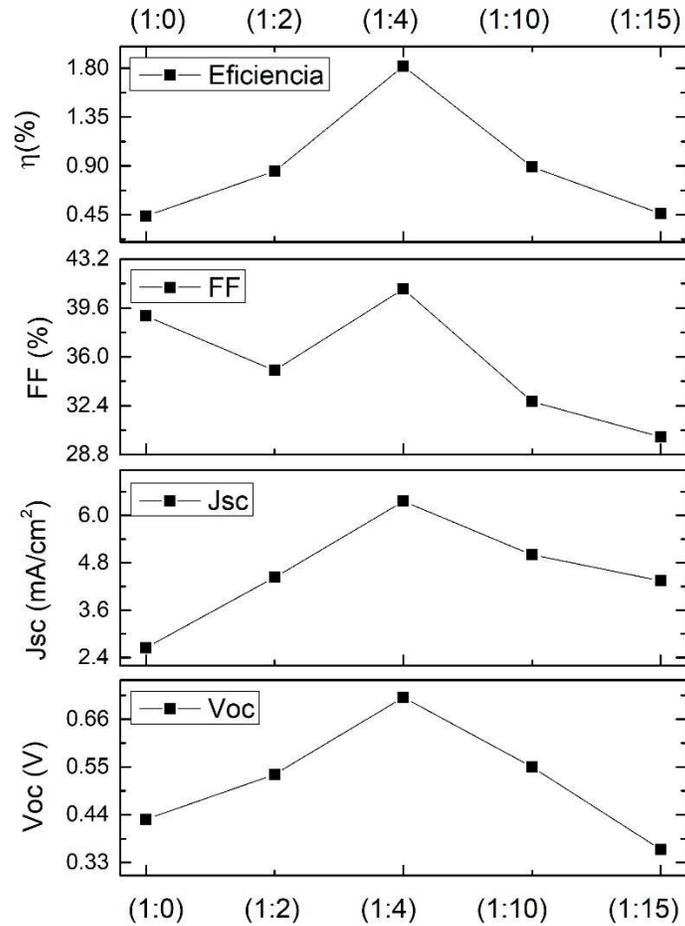


Figura 4.18 Datos de la curva JV correspondientes a la variación de concentración de TiO₂.

Tabla 4.1 Propiedades eléctricas de la variación de la concentración de la capa ETL del dispositivo orgánico fotovoltaico patrón.

Celda Solar	η (%)	FF (%)	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)
1:0	0.44	39	430.0	2.65
1:2	0.85	35	533.0	4.43
1:4	1.81	41	710.0	6.36
1:10	0.89	32.7	500.0	5
1:15	0.46	30.1	434.0	4.34

Variación de Tiempo de Tratamiento Térmico de la Capa ETL del Dispositivo Orgánico Fotovoltaico Patrón.

Partiendo de la relación de dilución 1:4 del TiO_2 , decidimos modificar el tiempo de tratamiento térmico para determinar las características óptimas del depósito y tratamiento de la capa ETL, como se puede observar en la figura 4.19 la modificación en el tiempo de tratamiento térmico nos proporciona una mayor o menor diferencia de potencial de circuito abierto, que en este caso es el dato que obtiene un mayor rango de diferencia.

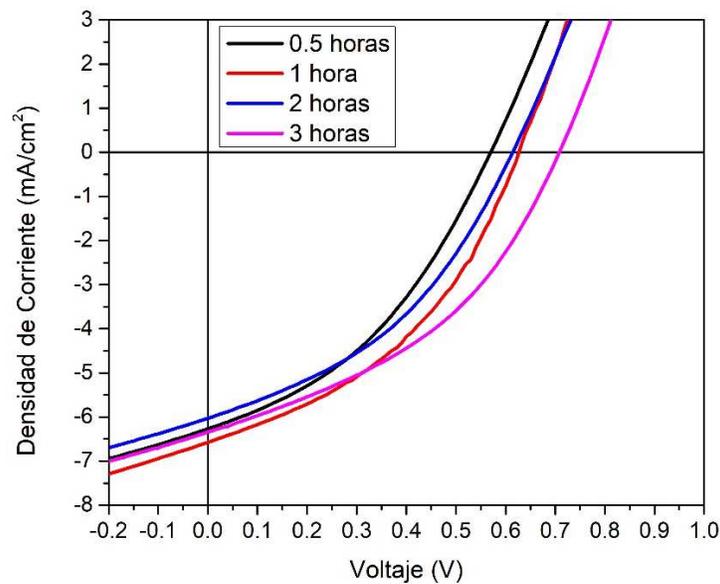


Figura 4.19 Curva JV correspondiente a la variación del tiempo de tratamiento térmico del TiO_2 .

Como podemos observar en la figura 4.20, se mantiene la tendencia en las propiedades eléctricas obtenidas a partir de la curva JV, donde el mejor rendimiento se obtuvo con una temperatura de 3 horas en el tratamiento térmico del TiO_2 , alcanzando $\eta = 1.82\%$ de PCE, ver tabla 4.2.

También podemos notar que la J_{sc} no se modifica abruptamente comparándola con la diferencia de potencial de circuito abierto obtenida al variar la

temperatura, así mismo el factor de forma no varía drásticamente tomando en cuenta la variación que se obtiene en la V_{oc} , la cual se relaciona con la eficiencia donde ha mayor diferencia de potencial de circuito abierto mayor eficiencia obtenida debido a la variación del tiempo de tratamiento térmico de la capa ETL.

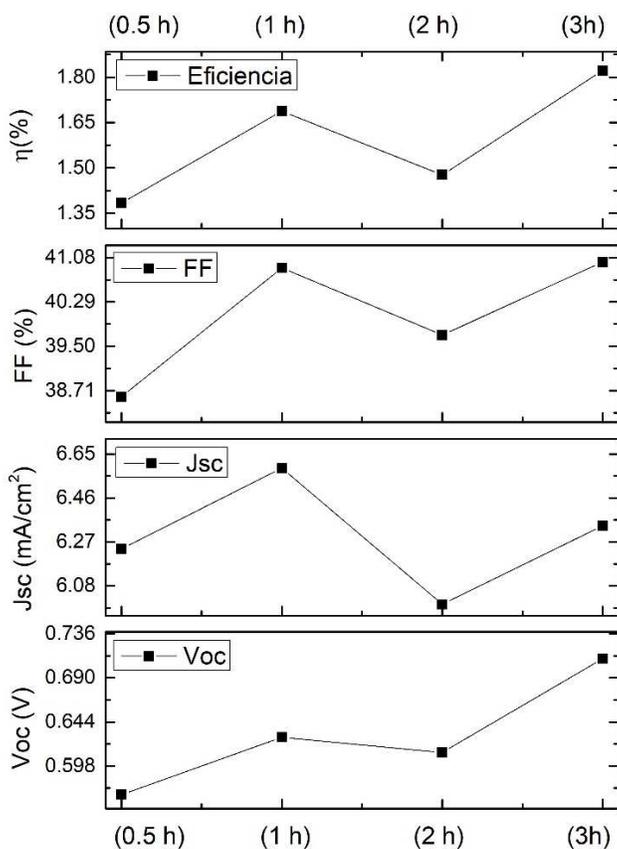


Figura 4.20 Datos de la Curva JV correspondiente a la variación del tiempo de tratamiento térmico del TiO_2 .

Tabla 4.2 Propiedades eléctricas de la variación de tiempo de tratamiento térmico de la capa ETL del dispositivo orgánico fotovoltaico patrón.

Celda Solar	η (%)	FF (%)	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)
30 minutos	1.38	61	730.0	21.0
1 hora	1.68	52.4	712.9	21.3
2 horas	1.47	44.2	651.9	21.6
3 horas	1.82	56.3	683.6	20.8

Variación de la Temperatura de Tratamiento Térmico de la Capa ETL del Dispositivo Orgánico Fotovoltaico Patrón.

Habiendo obtenido el mejor rendimiento de la capa ETL con la dilución 1:4, con 3 horas de tratamiento térmico, decretamos modificar la temperatura de tratamiento térmico del TiO_2 para determinar si es viable utilizar una menor temperatura y así disminuir costos.

En la figura 4.21 podemos observar que el mayor rendimiento del dispositivo sigue siendo con la temperatura de 550 °C manteniendo la fase anatasa, también se puede observar que se tiene buen contacto en los dispositivos debido a la ausencia del “roll over”.

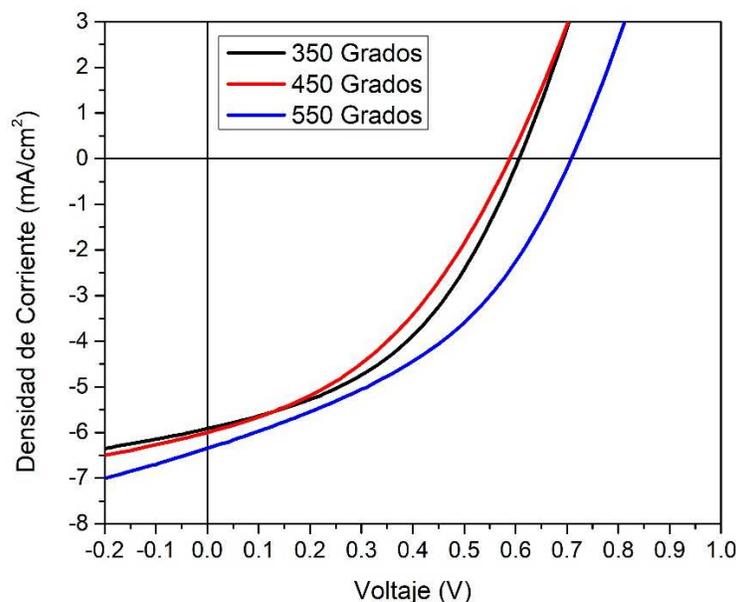


Figura 4.21 Curva JV correspondiente a la variación de la temperatura de tratamiento térmico del TiO_2 .

Partiendo de los datos arrojados por la curva JV, en la figura 4.22 podemos ver la mejora alcanzada en $\eta = 1.83\%$ de PCE con la temperatura de 550 °C, como se pueden observar en la tabla 4.3, esto debido a la completa cristalización de la fase anatasa, esto ayuda para tener una mayor cantidad de portadores mayoritarios.

Algo que podemos notar es que con la temperatura de 350 °C obtenemos un mayor factor de forma, esto también es debido a la cuasi-cristalización de la fase anatasa de la capa ETL, permitiendo un mejor contacto y acomodamiento de la capa activa sobre la capa ETL.

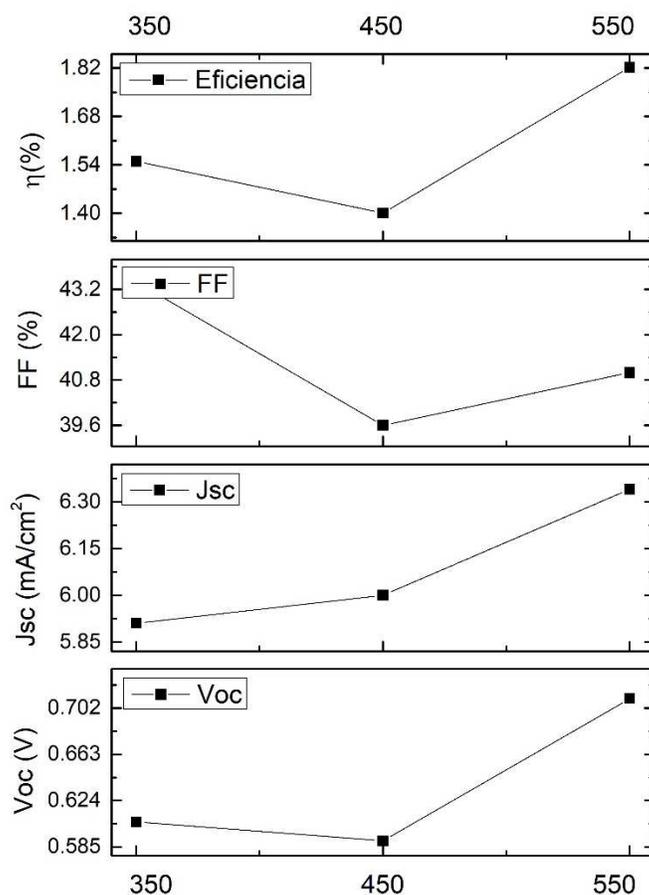


Figura 4.22 Datos de la Curva JV correspondiente a la variación de la temperatura de tratamiento térmico del TiO₂.

Tabla 4.3 Propiedades eléctricas de la variación de la temperatura de tratamiento térmico de la capa ETL.

Celda Solar	η (%)	FF (%)	Voc (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)
350	1.55	43.4	606.0	5.91
450	1.4	39.6	590.0	6.0
550	1.83	41	712.9	6.4

Variación de la Capa HTL del Dispositivo Orgánico Fotovoltaico Patrón.

Finalmente, la última modificación del dispositivo patrón fue la capa transportadora de huecos, principalmente porque esta capa modifica en mayor medida la densidad de corriente de corto circuito al modificar la cantidad de material depositado de óxido de molibdeno (MoO_3) en miligramos usados para el depósito, y lo podemos ver en la figura 4.23, donde el mejor dispositivo se obtuvo con el depósito de 4 miligramos de MoO_3 como capa HTL alcanzando $\eta = 2.22\%$ de PCE, ver tabla 4.4, esto siguiendo las condiciones anteriormente obtenidas para construir el dispositivo orgánico patrón, las cuales son FTO comercial, capa ETL de TiO_2 depositada en relación 1:4 con etanol, a 550°C durante 3 horas, la capa activa depositada a 1000 rpm durante 60 segundos y el ánodo de plata depositado por evaporación térmica con un espesor $90 - 100\text{ nm.}$, capa ETL de T. En la curva JV podemos ver una tendencia de “roll over” en la gráfica de 5 mg, lo cual nos menciona que existe un contacto defectuoso en el dispositivo.

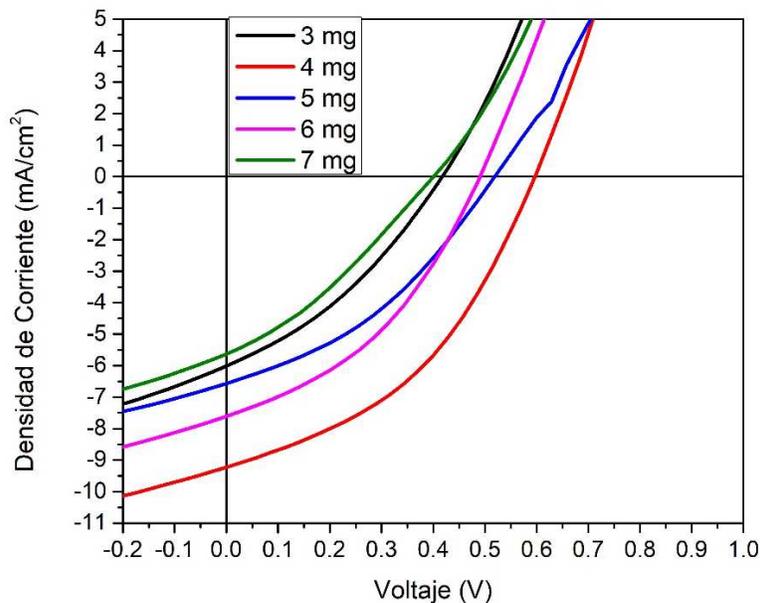


Figura 4.23 Curva JV correspondiente a la variación la capa HTL (miligramos de MoO_3 depositados).

También podemos ver en las propiedades eléctricas de los dispositivos que mantienen la tendencia al modificar los miligramos utilizados para el depósito y se puede ver el resultado del contacto defectuoso en la diferencia de potencial en el resultado de 5 mg, ver figura 4.24, contribuyendo a incrementar la diferencia de potencial de circuito abierto y disminuyendo la densidad de corriente de corto circuito, por consiguiente, disminuyendo el factor de forma.

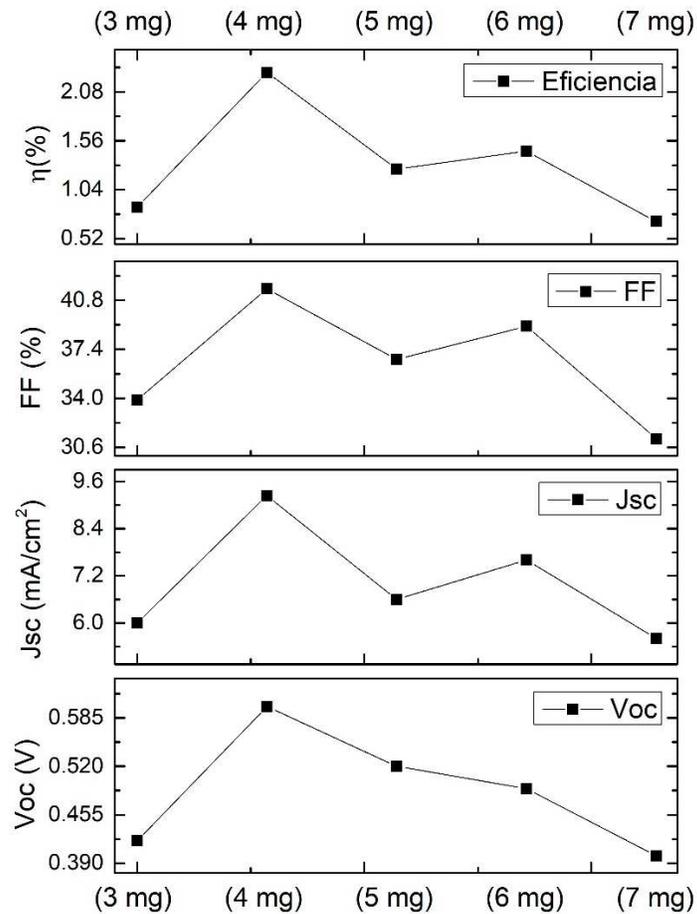


Figura 4.24 Datos de la Curva JV correspondiente a la variación la capa HTL (miligramos de MoO₃ depositados).

Tabla 4.4 Propiedades eléctricas de la variación de la capa HTL

Celda Solar	η (%)	FF (%)	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)
3 mg	0.85	33.9	420.0	6.0
4 mg	2.22	41.6	600.0	9.2
5 mg	1.25	36.7	520.0	6.6
6 mg	1.45	39	490.0	7.6
7 mg	0.7	31.2	400.0	5.6

Eficiencia Cuántica del Dispositivo Orgánico Fotovoltaico Patrón.

Una vez caracterizo el dispositivo patrón mediante la curva JV, se obtuvo la eficiencia cuántica, la cual nos proporcionó información relevante del rendimiento del dispositivo, así como información para obtener el ancho de band gap correspondiente a la capa activa, la cual se ve afectada por las capas depositadas de manera posterior, en este caso la capa transportadora de huecos y el ánodo que fueron depositados por evaporación térmica, esta caracterización se puede observar en la figura 4.25.

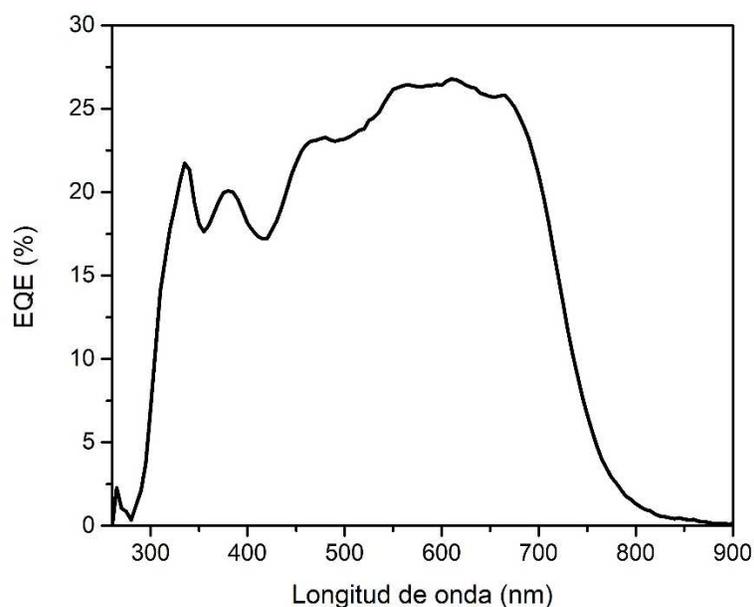


Figura 4.25 Eficiencia cuántica del dispositivo fotovoltaico patrón.

Este resultado concuerda con el rendimiento del dispositivo caracterizado por medio de la curva JV previamente analizado, debido a la eficiencia alcanzada $\eta = 2.22 \%$, donde la eficiencia cuántica externa también refleja un 24 % de rendimiento promedio del dispositivo, lo que nos muestra un bajo desempeño del dispositivo debido a la calidad de la capa activa depositada.

Empleando la información de la eficiencia cuántica podemos obtener el ancho de banda prohibida, el cual se ha modificado debido al depósito de la capa transportadora de huecos, el ánodo y el último tratamiento térmico que se le efectuó a la celda para optimizarla, por esta razón se modificó el band gap de la capa activa al terminar el dispositivo fotovoltaico como se puede observar en la figura 4.26 obteniendo un $E_g = 1.68 \text{ eV}$, modificando el band gap $E_g = 1.71 \text{ eV}$, previamente obtenido por UV vis mediante la absorbancia, este nivel de energía de la banda prohibida nos afecta en el rendimiento de conversión de energía debido principalmente a que la capa activa no absorbe el 100 % de los fotones que inciden sobre la película, los cuales se absorben en un 90 % con un band gap $E_g = 1.45 \text{ eV}$, reportado en la literatura [64].

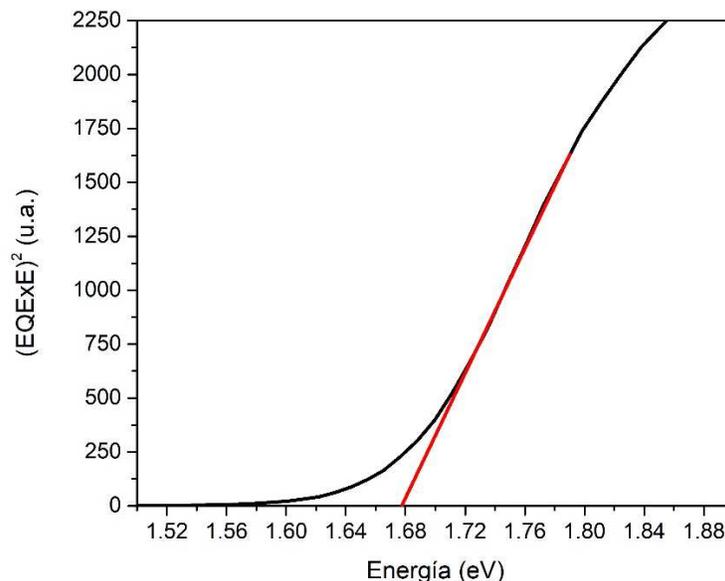


Figura 4.26 Band gap de la capa activa partiendo de la EQE.

4.1.2 Dispositivo Orgánico Fotovoltaico Integrado con Nanopartículas de Plata (Ag).

Una vez obtenidas las condiciones para alcanzar el máximo rendimiento del dispositivo fotovoltaico, seguimos con los objetivos de la tesis, de impurificar la capa activa del dispositivo patrón con nanopartículas de Ag, para esto ahora depositamos la película de PTB7:PC₇₀BM: nanopartículas de Ag sobre el porta muestras (vidrio Pilkington Tec 50).

4.1.2.1 Caracterización de las Nanopartículas de Plata y de la Capa Activa del Dispositivo Orgánico Integrado con Nanopartículas de Plata

DRX de las Nanopartículas de plata (Ag).

Para determinar la estructura de las nanopartículas de plata, se usó la técnica de difracción de rayos X para obtener el patrón de difracción perteneciente a las nanopartículas de plata, el patrón de DRX de las nanopartículas de Ag con estructura FCC es mostrado en la figura 4.27, el cual es indexado con la tarjeta FCPDF #89-3722, El difractograma muestra picos de difracción en $2\theta = 38.58, 44.76, 64.87, 77.64$, que corresponden a los planos (111) (200), (220), (311) respectivamente de la Ag,

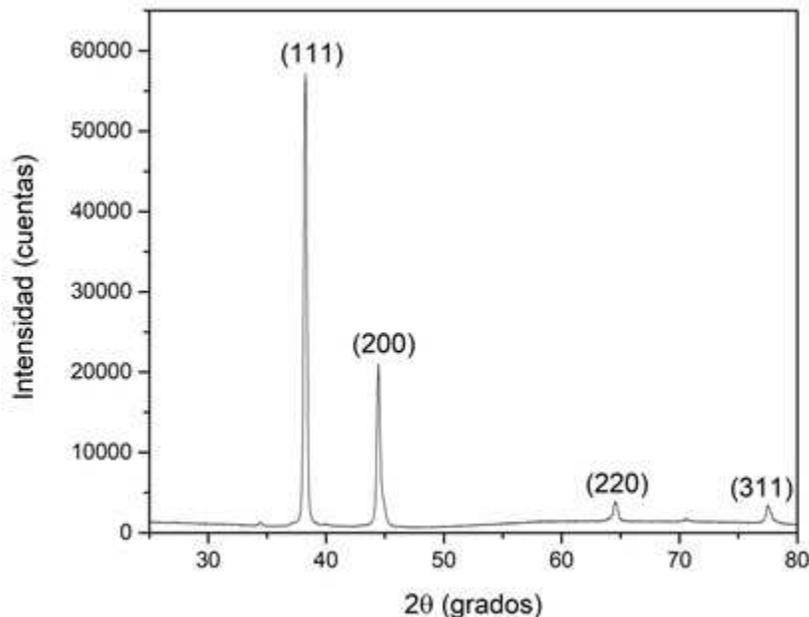


Figura 4.27. Patrón de difracción de las nanopartículas de plata (Ag) sintetizadas.

SEM y Análisis Químico de las Nanopartículas de Plata (Ag).

Para el analizar la solución preparada de las nanopartículas de Ag se utilizó un microscopio electrónico de barrido de alta resolución, el cual nos dió información relevante de la composición de las nanopartículas, en la figura 4.28 se muestra el análisis químico, el cual nos muestra la presencia de plata en su mayor proporción debido a la limpieza de las nanopartículas, evitando elementos que puedan disminuir el rendimiento del dispositivo fotovoltaico al momento de integrarlas con el polímero PTB7 y el fullereno PC₇₀BM utilizados en la capa activa.

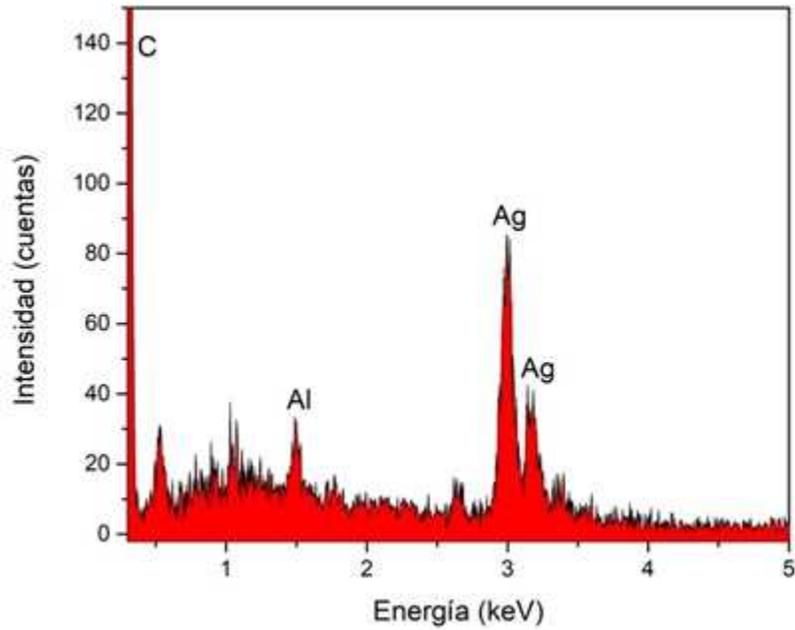


Figura 4.28 Espectro de EDS del análisis químico de las nanopartículas de plata (Ag).

Para determinar el tamaño de las nanopartículas se obtuvo una imagen de SEM, la cual se muestra en la figura 4.29, esta imagen nos muestra el tamaño promedio de las nanopartículas de 7 - 8 nm, con forma esférica y dispersas sin aglomerarse.

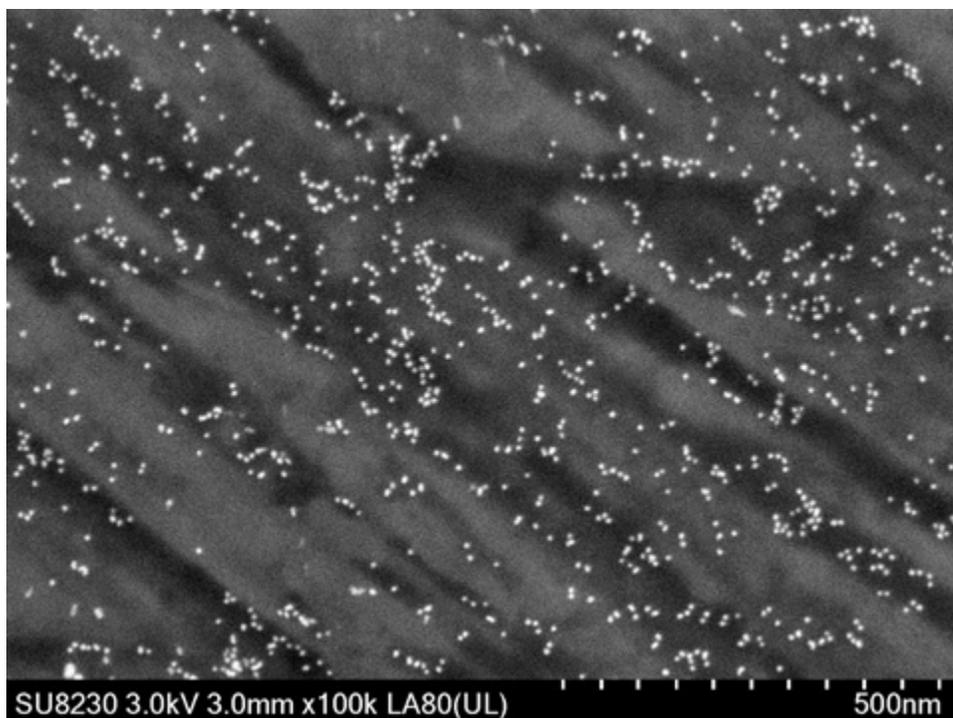


Figura 4.29 Imagen SEM de las nanopartículas de plata (Ag).

Es importante resaltar la dispersión de las nanopartículas en la solución, debido a que la aglomeración de las nanopartículas de plata genera problemas en el depósito del material al momento de integrarlo con el polímero PTB7 y el fullereno PC₇₀BM.

Absorbancia de la Capa Activa Integrada con Nanopartículas de Plata (Ag).

Lo primero que se decidió conocer es el rendimiento óptico de la capa activa impurificada con nanopartículas de Ag, para esto depositamos la solución sin impurificar y soluciones impurificadas a 1, 5 y 10 % en peso (wt%) de nanopartículas de Ag, estos resultados se pueden ver en la figura 4.30.

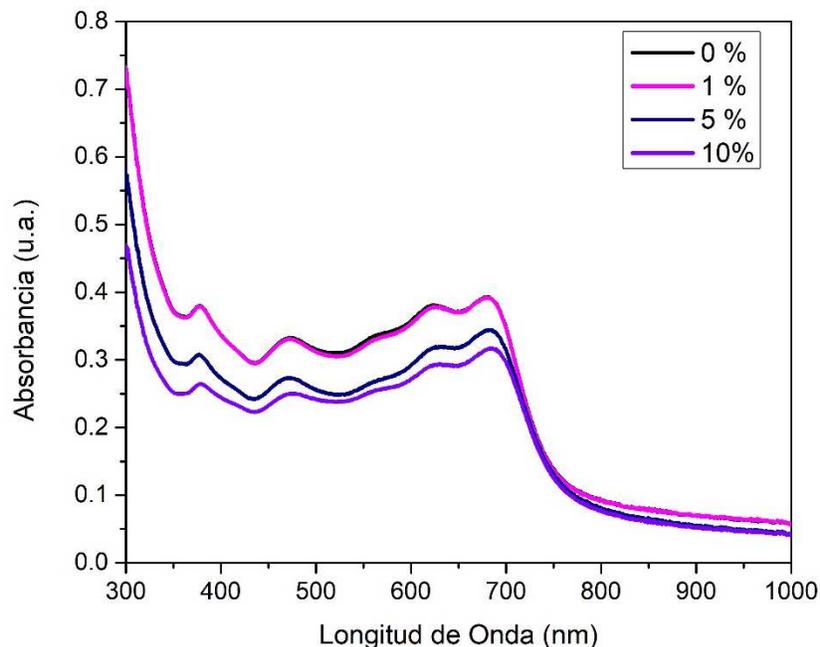


Figura 4.30 Absorbancia de la capa activa del dispositivo fotovoltaico impurificado con nanopartículas de plata (Ag) wt%.

Los resultados muestran un menor rendimiento en la absorción con la impurificación de la capa activa con nanopartículas de Ag, por lo que se decidió realizar la experimentación final tomando en cuenta el rendimiento de los dispositivos impurificados con el 1 wt% de nanopartículas de Ag para comparar los resultados finales.

4.1.2.2 Caracterización Eléctrica de los Dispositivos Fotovoltaicos Integrados con Nanopartículas de Plata (Ag).

Para conocer el rendimiento eléctrico de los dispositivos fotovoltaicos impurificados con nanopartículas de Ag, se desarrollaron los dispositivos sin integrar e integrado con 1, 5 y 10 % en peso (wt%) de nanopartículas de Ag, siguiendo las condiciones ya establecidas del dispositivo orgánico fotovoltaico patrón, las cuales son FTO

comercial, capa ETL de TiO_2 depositada en relación 1:4 con etanol, a $550\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 horas, la capa activa depositada a 1000 rpm durante 60 segundos, la capa HTL de MoO_3 depositada por evaporación térmica utilizando 4 mg de material y el ánodo de plata depositado por evaporación térmica con un espesor 90 – 100 nm. Estos resultados se muestran en la figura 4.31 correspondientes a la curva JV.

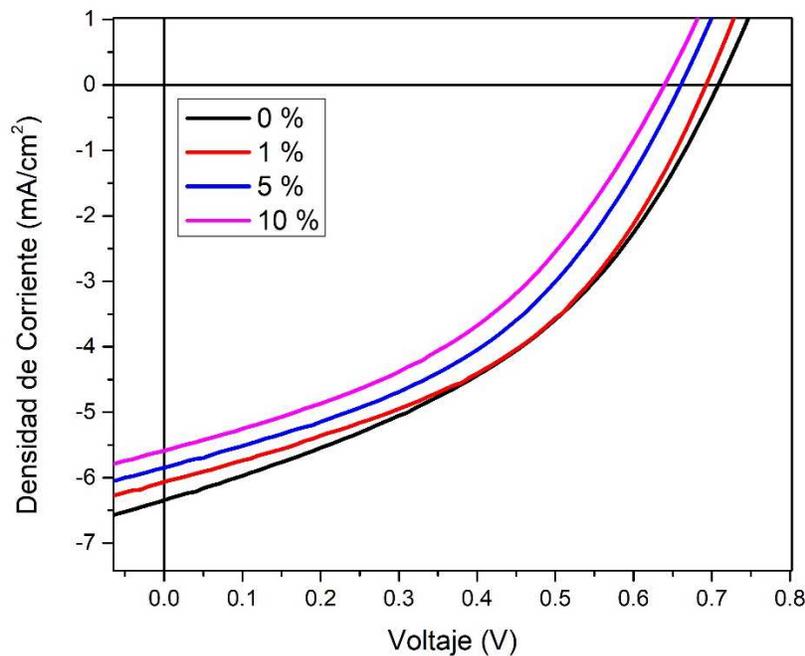


Figura 4.31 Curva JV del dispositivo fotovoltaico integrado con nanopartículas de plata (Ag) wt%.

En la curva JV podemos comprobar la tendencia obtenida en el rendimiento óptico, donde la integración con nanopartículas de Ag adquiere un rendimiento menor respecto al dispositivo fotovoltaico sin modificar, en la gráfica se observa que el V_{oc} , la J_{sc} , disminuyen respecto al incremento de las nanopartículas de Ag, esto se puede notar de mejor manera en la figura 4.32 donde los resultados corroboran el decremento en el rendimiento de los dispositivos fotovoltaicos en la eficiencia al momento de incrementar el porcentaje de material en la capa activa.

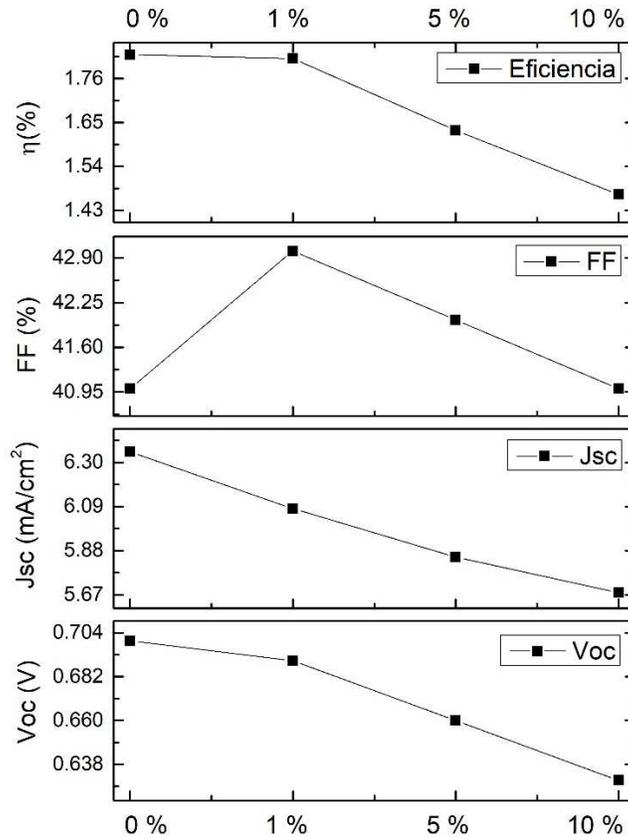


Figura 4.32 Datos de la Curva JV del dispositivo fotovoltaico integrado con nanopartículas de plata (Ag) wt%.

El desempeño de los dispositivos orgánicos fotovoltaicos se ve disminuido al momento de incrementar el % en peso de nanopartículas de Ag, esto debido a la calidad de la capa activa, la cual disminuye su eficiencia al momento de depositar la solución integrada con nanopartículas de Ag, esto se nota partiendo de la eficiencia sin la integración de nanopartículas de Ag, la cual alcanza $\eta = 1.79\%$ de PCE y el menor rendimiento fue al incorporar 10 wt%, la cual logra $\eta = 1.47\%$ de PCE, estos resultados se muestran en la tabla 4.5.

Tabla 4.5. Propiedades eléctricas de dispositivos modificados con Nanopartículas de Plata (Ag).

Celda Solar	η (%)	FF (%)	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)
0 %	1.79	41	700.0	6.35
1 %	1.77	43	690.0	6.0
5 %	1.63	42	660.0	5.85
10 %	1.47	41	630.0	5.68

4.1.3 Dispositivo Orgánico Fotovoltaico Integrado con Óxido de Grafeno.

Después de obtener los resultados de los dispositivos impurificados con nanopartículas de Ag, ahora se modificó la capa activa de un tercer dispositivo orgánico fotovoltaico con óxido de grafeno, para determinar el mejor rendimiento eléctrico de los dispositivos desarrollados durante la investigación.

4.1.3.1 Caracterización del Óxido de Grafeno y de la Capa Activa Integrada con Óxido de Grafeno.

Microscopía de Transmisión (TEM) del Óxido de Grafeno.

Primero nos enfocamos en la síntesis del óxido de grafeno, para determinar su formación, se utilizó la microscopía electrónica de transmisión, con la cual se pudieron obtener imágenes de las hojas de grafeno, estas se muestran en la figura 4.33. Como se puede observar las hojas de grafeno son de gran tamaño, alcanzando un tamaño promedio de 5 a 6 μm .

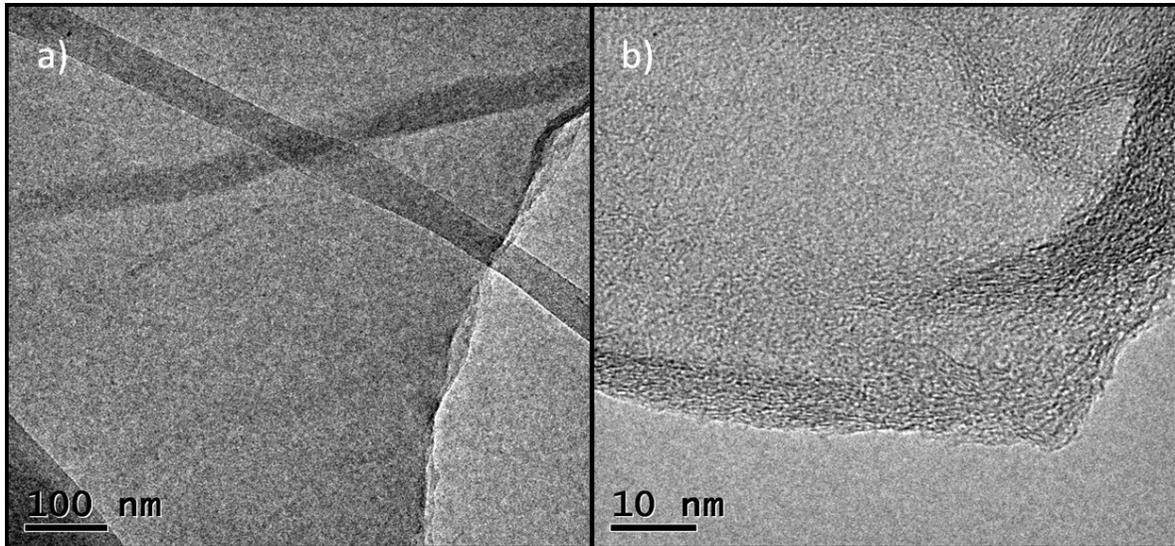


Figura 4.33 Imágenes TEM del óxido de grafeno.

Así mismo, se adquirió el patrón de difracción de electrones de área selecta (SAED) del óxido de grafeno a lo largo del eje de zona [001], este patrón de electrones se puede observar en la figura 4.34, donde se puede ver una simetría hexagonal difusa de una estructura desordenada, ilustrando la naturaleza cristalográfica del óxido de grafeno y la ruptura de la estructura conjugada del grafito debido a la oxidación química. Las medidas de los anillos obtenidas del análisis SAED fueron aproximadamente 2.103 Å para el plano (100) y 1.224 para el plano (110) nm, los cuales corresponden al espaciamiento del grafeno ^[84], lo que sugiere presencia de regiones de grafito dentro del óxido de grafeno.

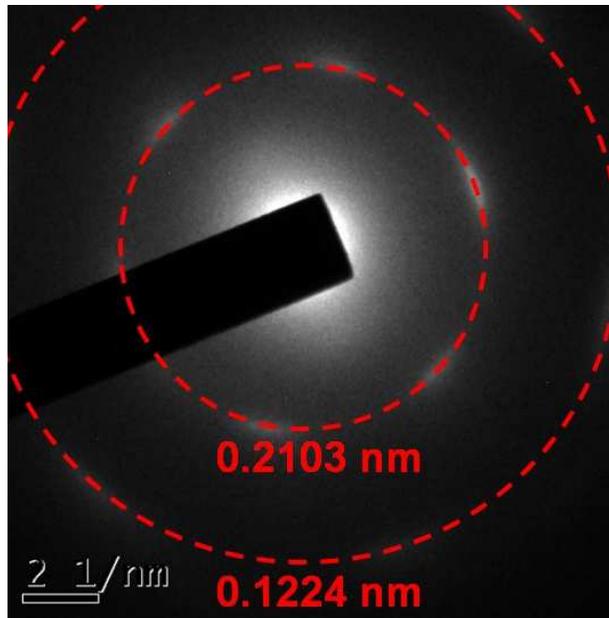


Figura 4.34 Patrón de difracción electrones de área selecta (SAED) del óxido de grafeno.

Absorbancia de la Capa Activa Integrada con Óxido de Grafeno.

Ahora se caracterizó ópticamente el dispositivo mediante UV Visible, estos resultados se pueden ver en la figura 4.35, los cuales corresponden a la absorción de las películas sin integrar e integradas con 1, 5 y 10 % en peso (wt%), en esta ocasión la absorción óptica es mayor comparada con las películas impurificadas con nanopartículas de Ag (ver figura 5.32) y manteniendo la tendencia de mayor impurificación menor el rendimiento óptico.

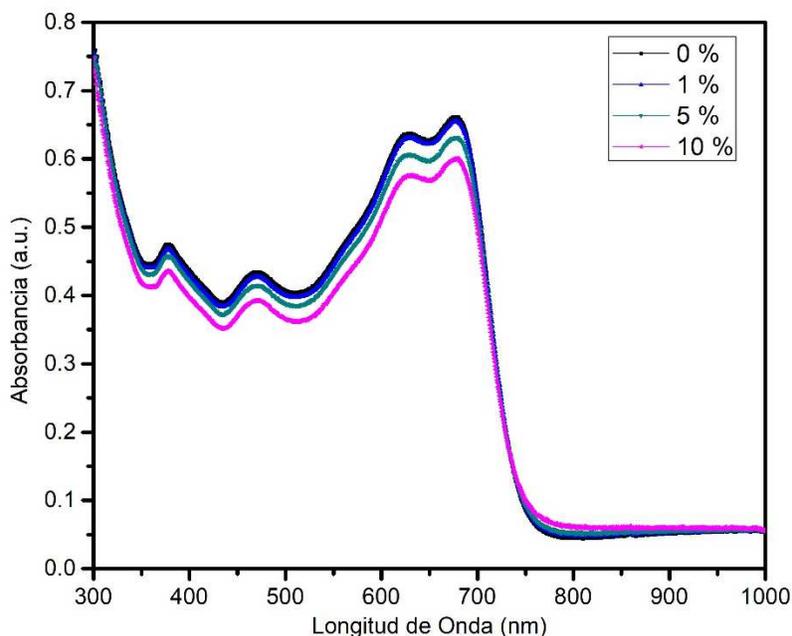


Figura 4.35 Absorbancia de la capa activa del dispositivo orgánico fotovoltaico integrado con óxido de grafeno.

De estos resultados se decidió tomar en cuenta el resultado de la integración con el 1 wt% de óxido de grafeno para compararlo entre los dispositivos fotovoltaicos sin modificar e integrados con el 1 wt% en los experimentos finales.

4.1.3.2 Caracterización Eléctrica de los Dispositivos Orgánicos Fotovoltaicos Integrados con Óxido de Grafeno.

Para comprobar los resultados obtenidos con la absorción, se desarrollaron los dispositivos fotovoltaicos integrados con 1, 5, 10 % en peso (wt%) siguiendo las condiciones ya establecidas del dispositivo orgánico fotovoltaico patrón, las cuales son FTO comercial, capa ETL de TiO_2 depositada en relación 1:4 con etanol, a 550 °C durante 3 horas, la capa activa depositada a 1000 rpm durante 60 segundos, la capa HTL de MoO_3 depositada por evaporación térmica utilizando 4 mg de material y el ánodo de plata depositado por evaporación térmica con un espesor 90 – 100

nm para compararlos, estos resultados se pueden ver en la figura 4.36 donde podemos ver el decremento del rendimiento eléctrico al momento de incrementar el porcentaje de integración del óxido de grafeno en la capa activa.

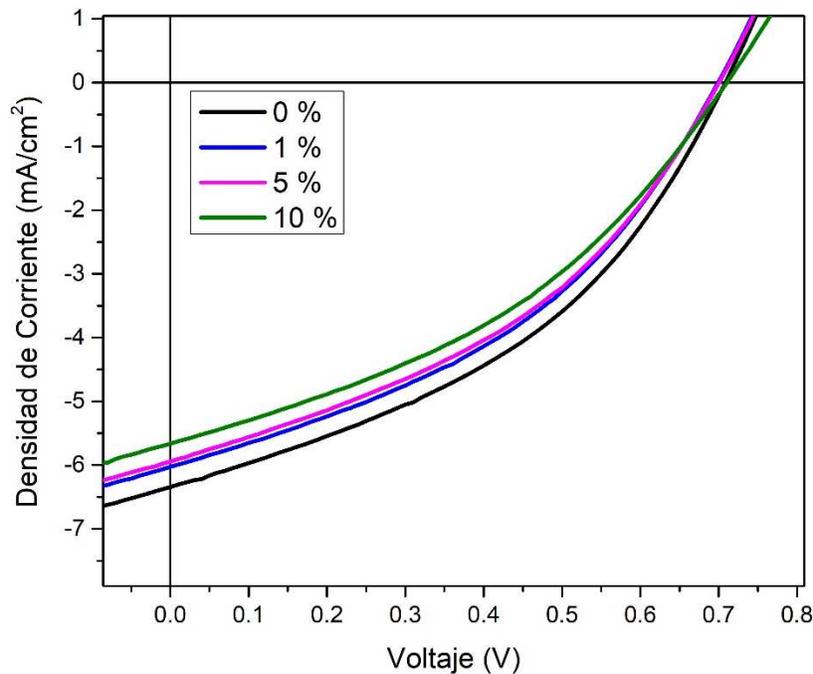


Figura 4.36 Curva JV del dispositivo fotovoltaico integrado con óxido de grafeno.

Así mismo podemos ver el rendimiento del V_{oc} el cual se mantiene en un rango de $0.7 \text{ V} \pm 0.01 \text{ V}$, estos resultados se observan con más detalle en la figura 4.37. donde corroboramos el decremento de la eficiencia, el FF y la J_{sc} con respecto al incremento de la integración del óxido de grafeno en la capa activa.

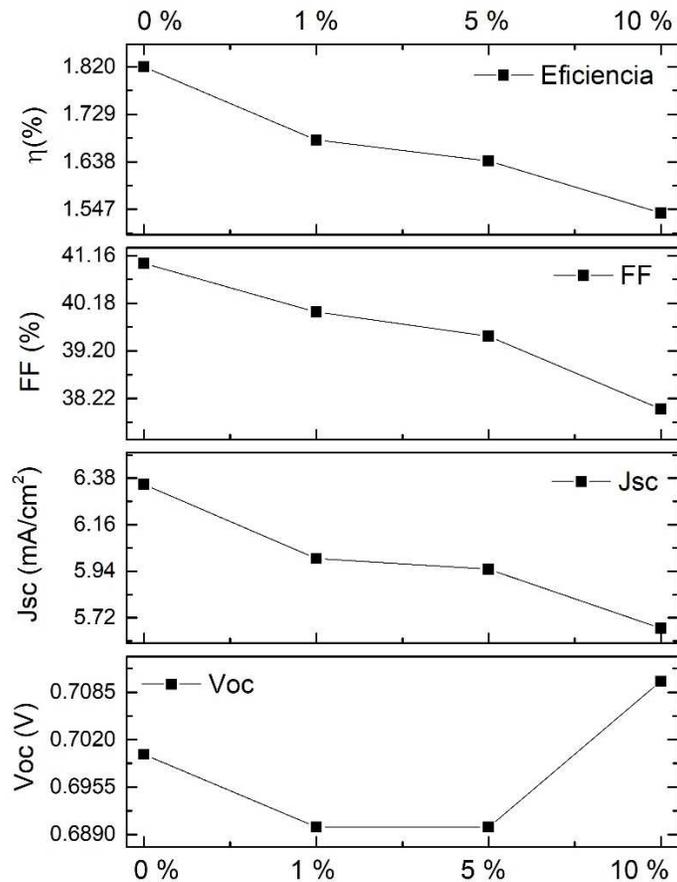


Figura 4.37 Datos de la Curva JV del dispositivo fotovoltaico impurificado con óxido de grafeno.

El desempeño de los dispositivos se observa en decremento al momento de incrementar el % en peso de óxido de grafeno, debido a la calidad de la capa activa depositada, la cual disminuye su eficiencia al momento de depositar la solución integrada con óxido de grafeno, esto se observa si partimos de la eficiencia sin la integración de óxido de grafeno, la cual alcanzo $\eta = 1.82\%$ de PCE (ver tabla 4.6) y el menor rendimiento fue al incorporar 10 wt%, la cual logro $\eta = 1.53\%$ de PCE..

Tabla 4.6. Propiedades eléctricas de dispositivo modificados con óxido de grafeno.

Celda Solar	η (%)	FF (%)	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)
0 %	1.82	41	700.0	6.36
1 %	1.68	40	690.0	6.0
5 %	1.64	39	690.0	5.96
10 %	1.54	38	710.0	5.67

4.1.4 Comparación de los Dispositivos Orgánicos Fotovoltaicos

Después de adquirir los resultados de los dispositivos fotovoltaicos sin modificar y los dispositivos fotovoltaicos integrados con nanopartículas de Ag y con óxido de grafeno, se realizó la comparación del rendimiento eléctrico de los dispositivos, en la figura 4.38 se muestra los mejores resultados adquiridos en los dispositivos fotovoltaicos desarrollados

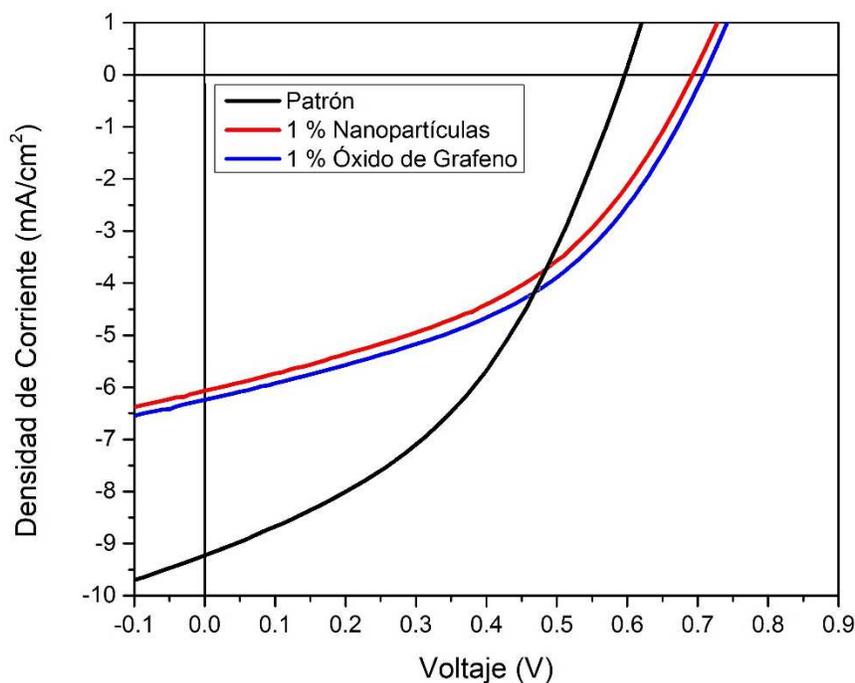


Figura 4.38 Curva JV de la comparación de los tres dispositivos orgánicos fotovoltaicos desarrollados durante la investigación.

Como se puede observar los dispositivos orgánicos fotovoltaicos modificados muestran un rendimiento menor al dispositivo fotovoltaicos sin modificar, esto se debe a varios factores que afectan el dispositivo, como se vio en el capítulo 4.1.2.1 y 4.1.3.1 una de los factores donde se observa un menor desempeño de los dispositivos fotovoltaicos sin modificar y modificados fue el rendimiento óptico, otro factor que afecta el decremento del rendimiento eléctrico es la integración de los materiales nanopartículas de Ag y óxido de grafeno en la capa activa al momento de hacer el depósito.

Los resultados del rendimiento se muestran en la figura 4.39 donde se muestran el decremento de la eficiencia al momento de modificar la capa activa del dispositivo orgánico fotovoltaico con nano partículas de Ag o con óxido de grafeno, logrando una eficiencia $\eta = 2.28 \%$ para los dispositivos sin modificar y de $\eta = 1.79 \%$, $\eta = 1.82 \%$ para los dispositivos modificados con nanopartículas de Ag y con óxido de grafeno respectivamente, ver tabla 4.7, estos tres dispositivos se desarrollaron siguiendo las condiciones ya establecidas del dispositivo orgánico fotovoltaico patrón, las cuales son FTO comercial, capa ETL de TiO_2 depositada en relación 1:4 con etanol, a $550 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 horas, la capa activa depositada a 1000 rpm durante 60 segundos, la capa HTL de MoO_3 depositada por evaporación térmica utilizando 4 mg de material y el ánodo de plata depositado por evaporación térmica con un espesor 90 – 100 nm.

También podemos observar que el FF aumenta con la integración de materiales de mayor tamaño (nanopartículas de Ag 7 nm y oxido de grafeno 5 μm) esto nos proporciona información sobre la integración de materiales de tamaño intermedio (50 – 100 nm) para incrementar el rendimiento de los dispositivos orgánicos modificados con nano materiales.

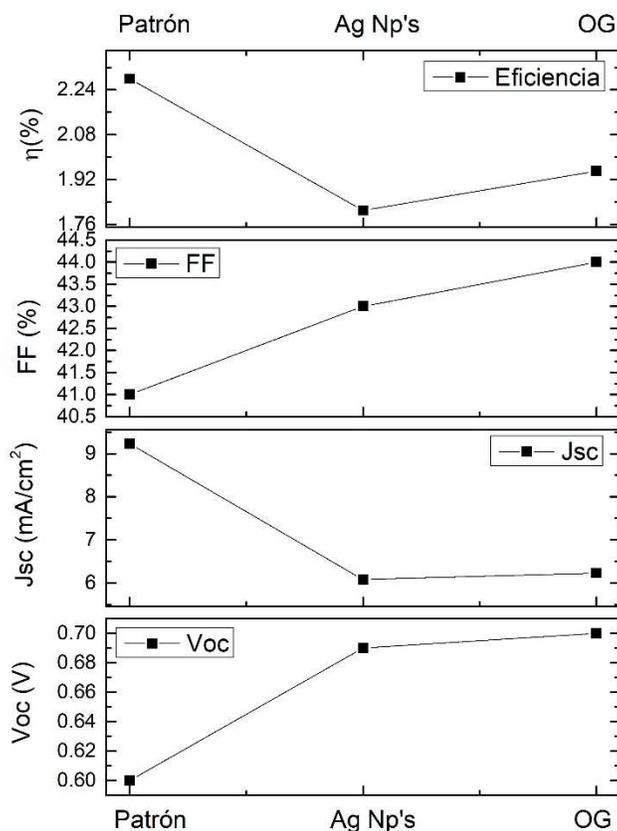


Figura 4.39 Datos de la Curva JV de la comparación de los tres dispositivos orgánicos desarrollados durante la investigación.

Tabla 4.7. Propiedades eléctricas de la comparación de los dispositivos orgánicos fotovoltaicos.

Celda Solar	η (%)	FF (%)	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)
Patrón	2.3	41	600.0	9.23
Ag Np's	1.81	43	690.0	6.1
OG	1.95	44	700.0	6.23

4.2 Dispositivo Inorgánico Fotovoltaico.

La última etapa de la investigación se desarrolló con la adición de los resultados previamente obtenidos en el desarrollo de dispositivos inorgánicos fotovoltaicos de segunda generación basados en CdTe.

4.2.1 Variación de la Presión de Depósito del CdTe.

4.2.1.1 Caracterización Estructural y Morfológica.

DRX de la capa Absorbente CdTe a Diferentes Presiones de Depósito.

La primera caracterización del dispositivo inorgánico fotovoltaico fue el patrón de difracción de la capa CdTe, en el sustrato (vidrio conductor SnO₂:F/CdS/CdTe) con tratamiento térmico en vacío. Como la capa absorbente del sustrato es muy gruesa ($\approx 6 \mu\text{m}$), el difractograma muestra solamente la fase del CdTe, cual concuerda muy bien con el patrón de difracción JCPDF #15-0770, que tiene un crecimiento preferencial en la dirección (111) ver figura 4.39.

El difractograma muestra picos de difracción en $2\theta = 23.75, 39.31, 46.43, 56.82, 62.35, 71.21, 76.29$ que corresponden a los planos (111), (220), (311), (400), (331), (422) y (511) respectivamente del CdTe, que corresponde a una estructura cúbica con grupo espacial F-43m.

Para comprobar como contribuye la presión al rendimiento de la capa absorbente (CdTe) de la celda solar, en la figura 4.40 se muestran los difractogramas de las películas de CdTe crecidas a diferente presión. Podemos observar que el incremento de la presión modifica la dirección de crecimiento hacia el plano (111), esto se puede analizar en los difractogramas con nombre 0.3 Torr, 0.5 Torr, 1 Torr y 3 Torr, los cuales corresponden a los sustratos con capa absorbente CdTe depositada a 0.3 Torr, 0.5 Torr, 1 Torr y 3 Torr respectivamente.

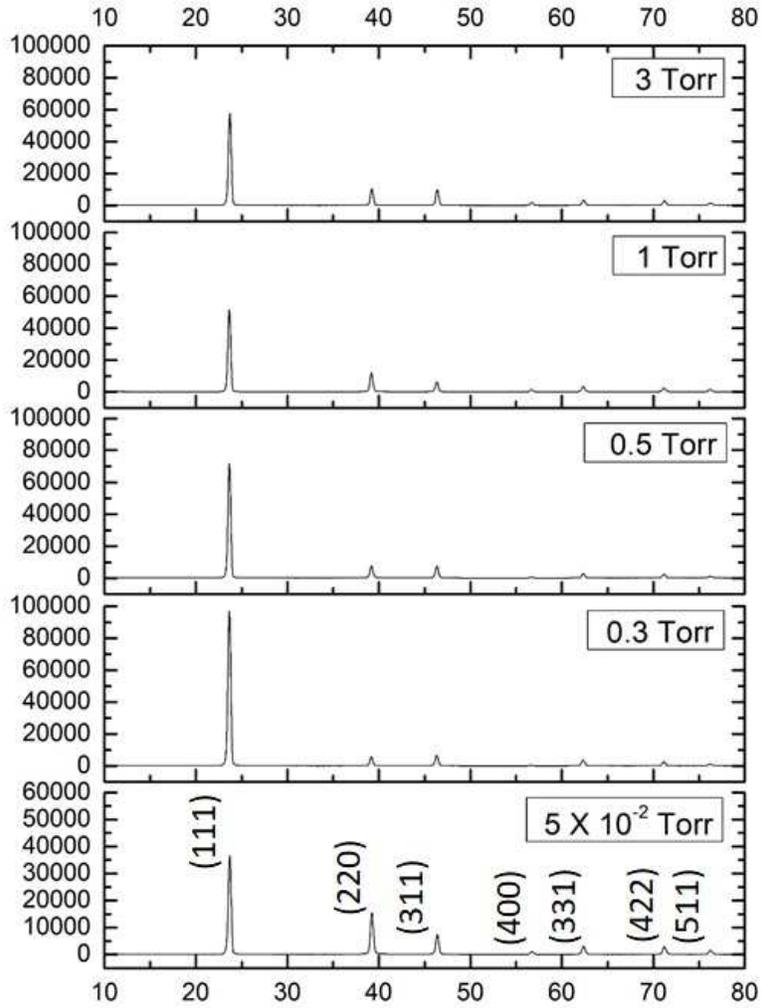


Figura 4.40 Difractogramas de la capa absorbente CdTe depositadas a diferentes presiones.

En la tabla 4.8 se muestran los resultados del FWHM, tamaño de cristal, densidad de dislocaciones y el estrés de las películas depositadas correspondiente a las diferentes presiones, para realizar los cálculos de los parámetros estructurales utilizamos la formula Scherrer

$$D = 0.9 \frac{\lambda}{\beta \cos \theta_B} \quad (11)$$

Donde D es el tamaño del cristal, λ es la longitud de onda (1.5406 \AA), β es el ancho de la altura media del pico más alto (FWHM) y θ_B es el ángulo de Bragg⁸⁸, para determinar la densidad de dislocaciones y el estrés se utilizaron las siguientes formulas:

$$\delta = \frac{n}{D^2} \quad (12)$$

$$\varepsilon = \beta \cot \frac{\theta_B}{4} \quad (13)$$

Donde δ es la densidad de dislocaciones, n es número de dislocaciones y ε es el estrés. El FWHM de la capa absorbente de los dispositivos inorgánicos depositados con 5×10^{-2} Torr y a 3 Torr es 5.57×10^{-3} radianes, 5.98×10^{-3} radianes respectivamente, esto nos indica un mayor tamaño de cristal de 39 nm a presión de 3 Torr comparado con el de 26 nm en 5×10^{-2} Torr, se puede observar que disminuye la densidad de dislocaciones con el incremento de la presión al momento de depositar el CdTe.

Tabla 4.8 Parámetros estructurales de la capa absorbente CdTe.

Celda Solar	FWHM x 10 ⁻³ (rad)	Tamaño de cristal (nm)	Densidad de dislocaciones x 10 ¹⁵ (líneas/m ²)	Estrés x10 ⁻³
5X10⁻² Torr	5.57	26	1.48	6.64
0.3 Torr	5.58	34	0.82	6.66
0.5 Torr	5.38	36	0.77	6.42
1 Torr	5.44	35	0.78	6.49
3 Torr	5.98	39	0.64	7.12

Morfología de la Capa Absorbente CdTe a Diferentes Presiones de Depósito.

Para determinar cómo afecta la presión a la morfología de la capa absorbente de la celda solar, se adquirieron imágenes SEM de la superficie del CdTe tratadas a 410

°C durante 10 min y a diferente presión de crecimiento. En la Figura 4.41. se pueden observar las imágenes de dichas muestras. El tamaño de los agregados se encuentra entre 10 y 15 μm y cuentan con una distribución uniforme libre de huecos.

Podemos observar que la morfología de cada una de las imágenes correspondientes a las capas de CdTe depositadas a diferentes presiones, son similares, esto se debe a que los sustratos se expusieron al mismo proceso de tratamiento térmico (410 °C durante 10 min) y conforme se incrementa la presión se observa una superficie mayormente densa.

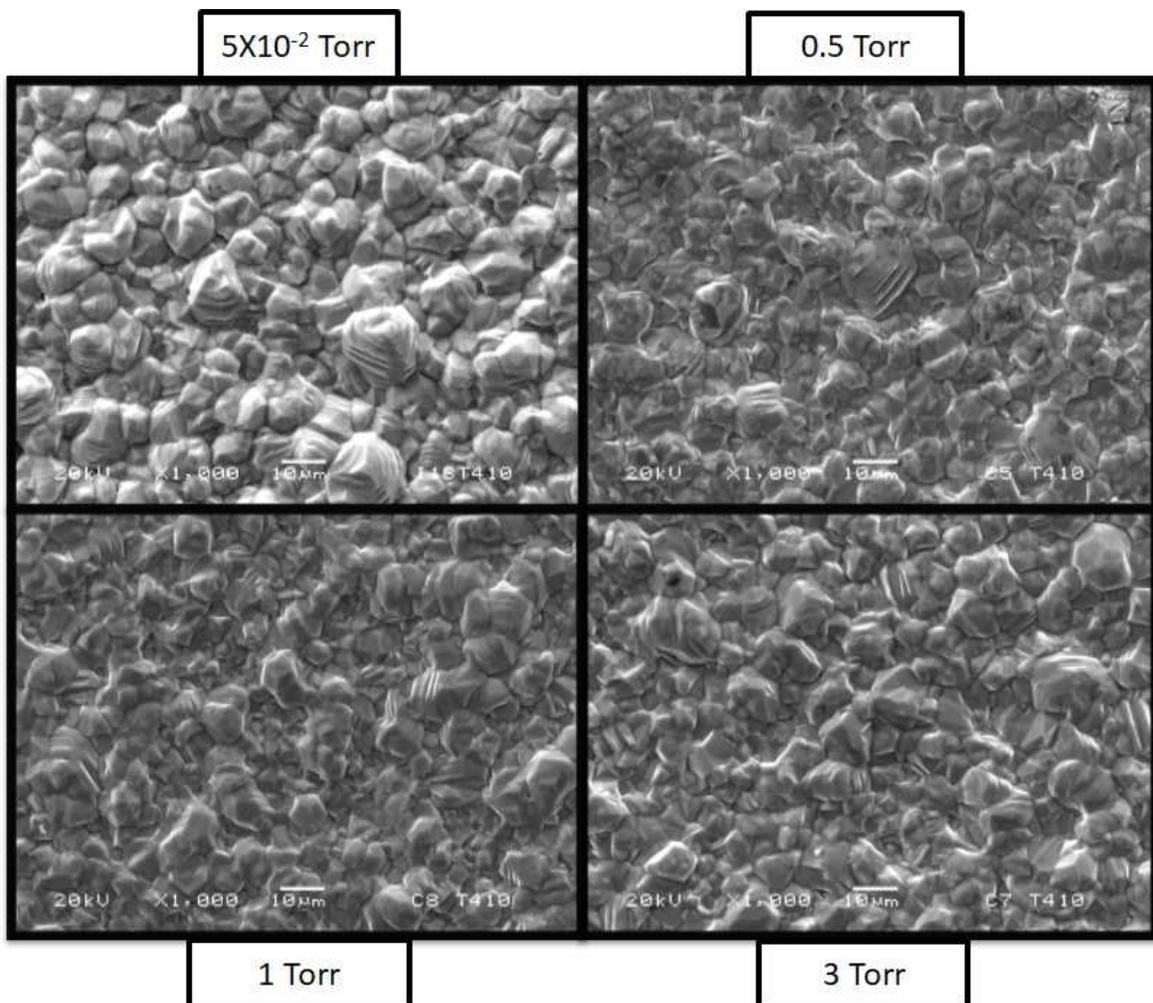


Figura 4.41 Morfología de los dispositivos inorgánicos fotovoltaicos crecidos a diferentes presiones.

4.2.1.2 Análisis de Composición

Análisis Químico de los Dispositivos Inorgánicos Depositados a Diferente Presión.

Para el análisis elemental se realizó en la capa absorbente de los diferentes sustratos crecidos a diferente presión, estos resultados se observan en la figura 4.42, donde el oxígeno y el cloro se incrementan con el aumento de la presión, partiendo de 1.82 hasta 2.69 wt% de oxígeno y de 0.09 a 0.255 wt% de cloro.

Respecto al comportamiento del cadmio y el telurio, existe variación de 52.21 hasta 52.36 wt% de telurio alcanzando el máximo de variación en 0.5 Torr y para el cadmio la variación fue de 44.87 a 45.43 wt% logrando la mayor variación en 0.3 Torr.

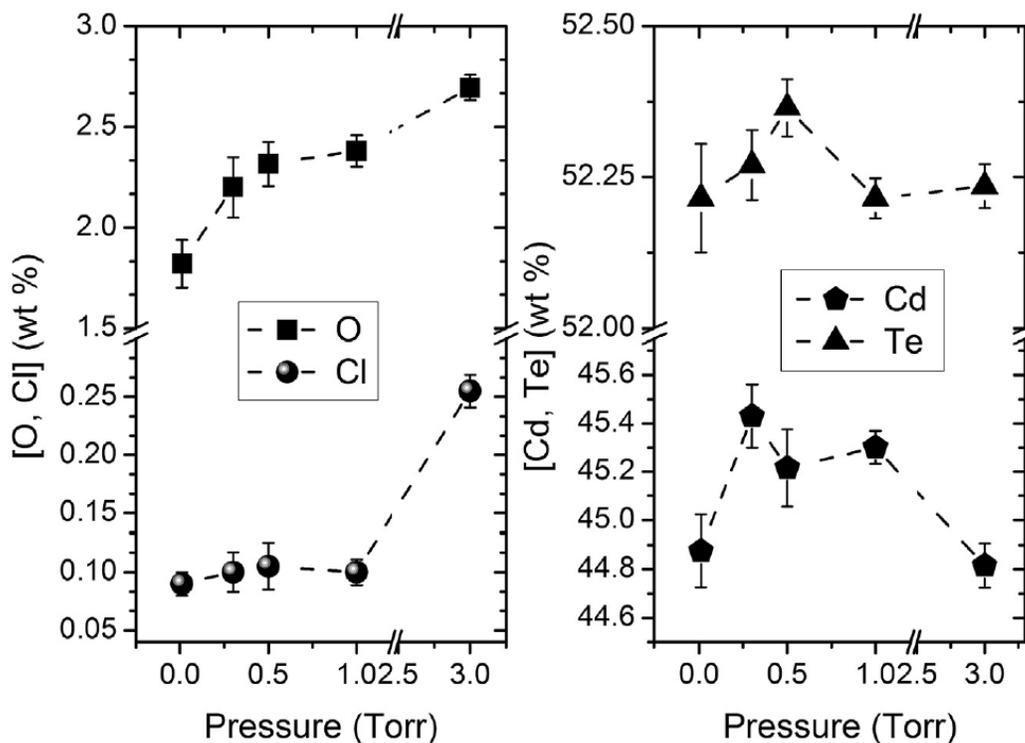


Figura 4.42 Análisis elemental de los dispositivos inorgánicos depositados a diferente presión.

4.2.1.3 Caracterización Eléctrica de los Dispositivos Inorgánicos Fotovoltaicos con Tratamiento Térmico a Diferentes Temperaturas.

Para completar la última etapa de la investigación, primero se desarrollaron los dispositivos inorgánicos de referencia los cuales fueron depositados con la capa absorbente a 550 °C durante 5 minutos y finalmente se varió la temperatura de tratamiento térmico de 370 – 410 °C, estos resultados se puede observar en la figura 4.43.

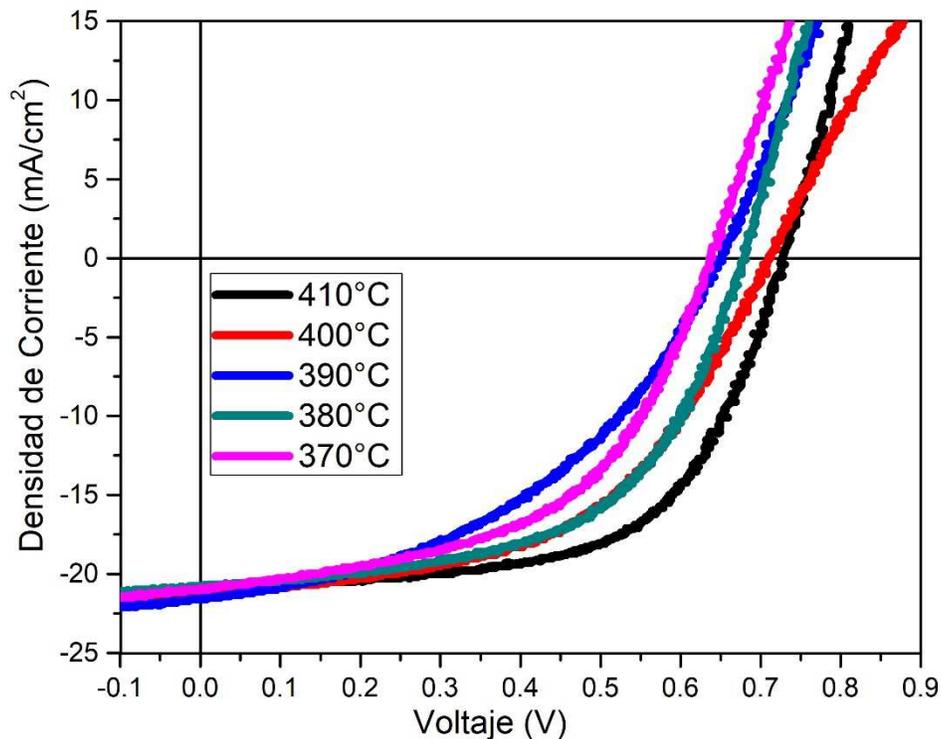


Figura 4.43 Curva JV del dispositivo inorgánico fotovoltaico a diferentes temperaturas de tratamiento térmico en la capa absorbente CdTe.

Podemos observar que la mayor eficiencia alcanzada por la celda solar es la que se desarrolló con un tratamiento térmico a una temperatura de 410 °C. Algo que también se puede observar en las gráficas es la curva de la celda solar con tratamiento térmico a 400 °C esta celda presenta un “roll over” que se relaciona a

un contacto defectuoso del dispositivo inorgánico y que está generando una barrera Shottky,

Podemos observar en los valores de la tabla 4.9, que el dispositivo inorgánico con mayor eficiencia es el que recibió el tratamiento térmico a una temperatura de 410 °C en vapores de CdCl₂, obteniéndose:

Eficiencia: $\eta = 9.35 \%$

Factor de forma: $FF = 61 \%$

Voltaje de circuito abierto: $V_{oc} = 730 \text{ mV}$

Densidad de corriente en corto circuito: $J_{sc} = 21 \text{ mA/cm}^2$

Tabla 4.9 Propiedades eléctricas de los dispositivos inorgánicos en función de la temperatura.

Celda Solar	η (%)	FF (%)	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)
410 °C	9.35	61	730.0	21.0
400 °C	7.95	52.4	712.9	21.3
390 °C	6.23	44.2	651.9	21.6
380 °C	8.01	56.3	683.6	20.8
370 °C	7.05	52.9	637.2	20.9

El resultado de esta eficiencia es el impacto que tiene el factor de forma, si observamos el dispositivo inorgánico que recibió tratamiento térmico con una temperatura de 390 °C, donde la eficiencia es $\eta = 6.23 \%$ debido a un factor de forma $FF = 44.2 \%$, el cual es bajo para dispositivos inorgánicos.

Al observar los datos de la tabla anterior se nota que el FF cuenta con una tendencia similar a la eficiencia de la celda solar, ya que un elevado FF nos proporciona una eficiencia mayor.

4.2.1.4 Caracterización Eléctrica de los Dispositivos Inorgánicos Fotovoltaicos Depositados a Diferentes Presiones.

Para completar la última etapa se varió la presión de depósito de la capa absorbente y los resultados de los dispositivos se pueden ver en la figura 4.44, donde podemos observar que el dispositivo con mayor eficiencia, fue la capa de CdTe que se depositó con una presión de 3 Torr.

También se percibe que existe “roll over” en el dispositivo depositado con presión de 3 Torr, esto nos indica que no se desarrolló un contacto adecuado y existen pérdidas en estas celdas. Las propiedades eléctricas de los dispositivos depositados con diferente presión se muestran en la Tabla 4.3.

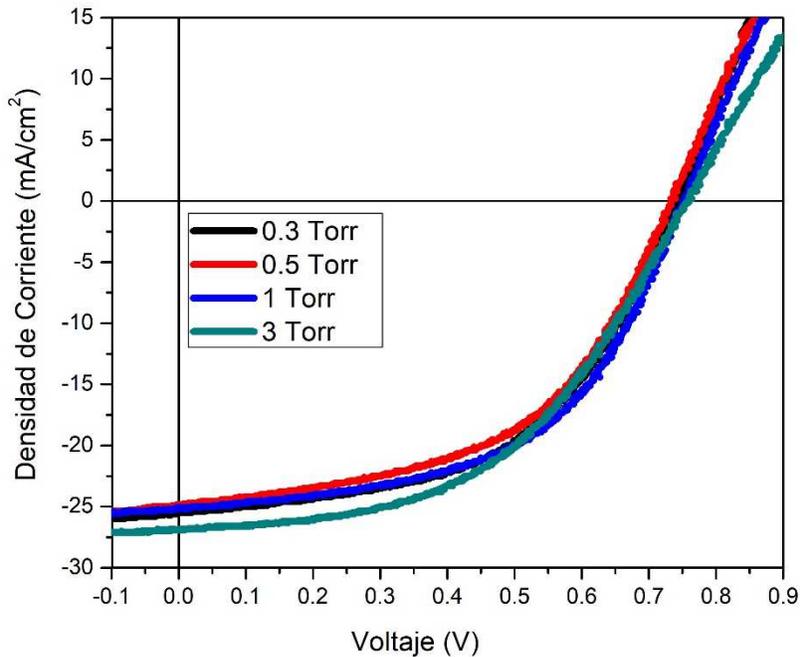


Figura 4.44 Curva JV de dispositivos inorgánicos fotovoltaicos depositados a 410 °C a diferentes presiones la capa CdTe.

Como se puede observar en la Tabla 4.3, existe una tendencia a mejorar las propiedades eléctricas del dispositivo inorgánico con el incremento de la presión para el crecimiento de la película de CdTe.

Conforme se incrementa la presión, el Factor de Forma disminuye, el potencial de circuito abierto se incrementa, la densidad de corto circuito se incrementa, la resistencia en serie disminuye, la resistencia en paralelo se incrementa, en la tabla 4.10 se resumen los valores numéricos correspondientes a estos parámetros. Destacando la celda cuya capa de CdTe se creció a una presión de 3 Torr, por haber alcanzado $\eta = 10.55\%$ de eficiencia, un Factor de Forma $FF = 50.4\%$, un potencial de circuito abierto $V_{oc} = 761.7\text{ mV}$, la densidad de corto circuito $J_{sc} = 27.5\text{ mA/cm}^2$, una resistencia en serie $R_s = 11.1288\ \Omega\text{ cm}^2$ y una resistencia en paralelo $R_{sh} = 358.0113\ \Omega\text{ cm}^2$.

Tabla 4.10 Propiedades eléctricas de los dispositivos inorgánicos fotovoltaicos depositados a 410° con diferentes presiones la capa CdTe.

Celda solar	η (%)	FF (%)	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)
0.3 Torr	9.49	53.6	730	24.8
0.5 Torr	9.96	52.3	747	25.5
1 Torr	10.1	51.8	757	25.1
3 Torr	10.6	50.45	762	27.5

4.2.1.5 Caracterización Óptica

Eficiencia Cuántica de los Dispositivos Inorgánicos

La caracterización óptica de los dispositivos depositados a diferentes presiones, se determinó mediante la eficiencia cuántica. Estos resultados se muestran en la Figura 4.45 donde se puede observar el efecto de la presión de crecimiento de la capa de CdTe, mostrando un 60 % y un 85 % correspondientes a los sustratos crecidos a 5×10^{-2} Torr y 3 Torr respectivamente de eficiencia cuántica externa (EQE).

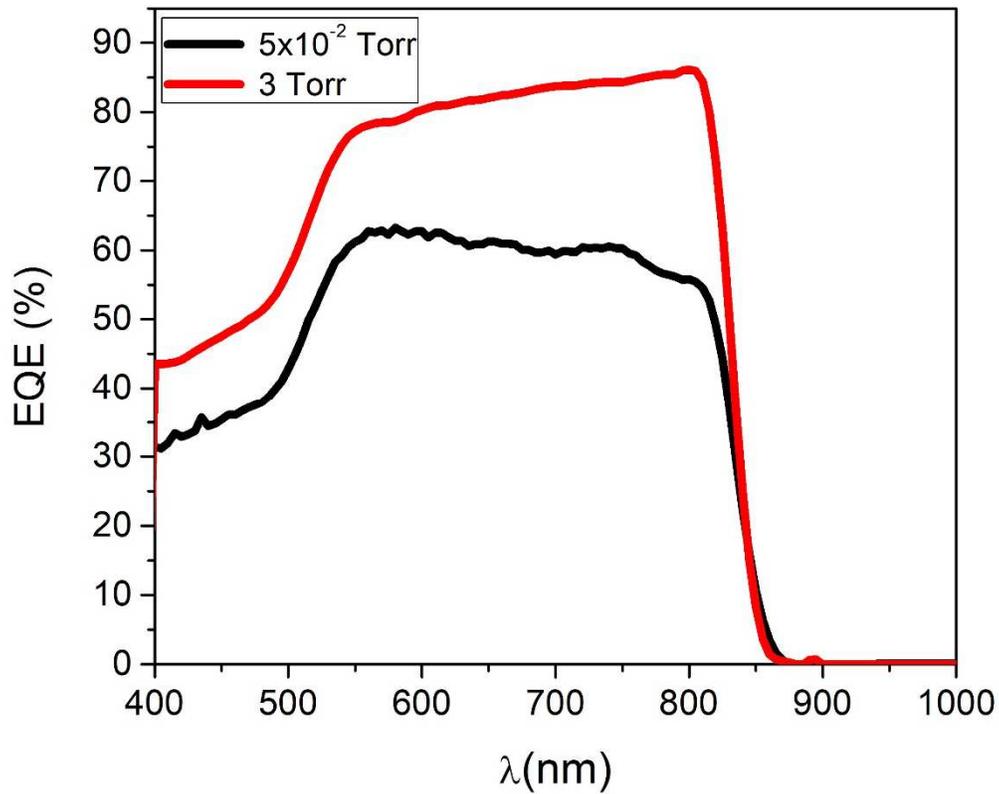


Figura 4.45 Eficiencia cuántica externa de los dispositivos inorgánicos fotovoltaicos depositada la capa absorbente CdTe con 5×10^{-2} Torr y con 3 Torr.

Utilizando los resultados de la EQE, estos muestran en la gráfica de $(EQE \times E)^2$ vs Energía, en la figura 4.46, dónde observamos el ajuste lineal de $(EQE \times E)^2$ y la intersección con el eje de las abscisas donde se encuentra el E_g , alcanzando un valor de $E_g = 1.457$ eV para el dispositivo depositado con 5×10^{-2} Torr y $E_g = 1.4667$ para el depositado a 3 Torr de presión, estos resultados concuerdan muy bien con el $E_g = 1.45$ eV reportado en la Literatura [64].

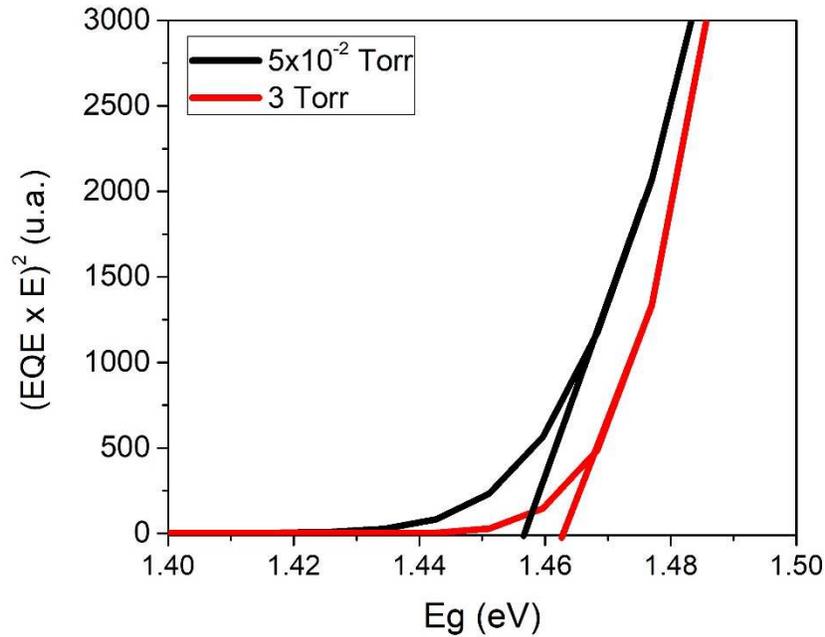


Figura 4.46 Determinación de la banda prohibida de la capa absorbente de los dispositivos inorgánicos fotovoltaicos mediante la EQ.

4.3 Ventajas y Desventajas de los Dispositivos Orgánicos e Inorgánicos Fotovoltaicos Desarrollados en Laboratorio.

Para finalizar la investigación enlisto las ventajas y desventajas que se tiene al momento de desarrollar dispositivos fotovoltaicos en laboratorio, ver tabla 5.10.

Tabla 4.11 Ventajas y desventajas de los dispositivos fotovoltaicos desarrollados.

Dispositivos orgánicos		Dispositivos inorgánicos	
Ventaja	Desventaja	Ventaja	Desventaja
Depósito rápido	Menor rendimiento de conversión de energía	Mayor rendimiento de conversión de energía	Deposito lento
Múltiple depósito	Menos tiempo de vida del dispositivo	Mayor tiempo de vida del dispositivo	Un depósito a la vez

Deposito económico	Materiales corrosivos	Reutilización de materiales	Materiales cancerígenos
Depósito a temperatura ambiente	Uso de atmosfera inerte	Desarrollo del dispositivo en diferente fecha	Temperaturas elevadas
Equipos económicos	Desarrollo del dispositivo en la misma fecha		Equipos costosos

Capítulo 5 (Conclusiones)

En el presente trabajo se desarrollaron tres diferentes dispositivos orgánicos e inorgánicos fotovoltaicos en configuración superestrato invertido vidrio / SnO_2 / TiO_2 / PTB7:PC₇₀BM / MoO_3 / Ag y en superestrato vidrio / SnO_2 / CdS / CdTe / Cu / Au. El primer dispositivo fotovoltaico fue el dispositivo patrón sin modificar la capa activa, el segundo dispositivo fotovoltaico fue con la capa activa integrada con nanopartículas de plata, el tercer dispositivo fotovoltaico fue variar la capa activa con óxido de grafeno, estos dispositivos fueron el objetivo principal de la investigación y finalmente el cuarto dispositivo fue desarrollado modificando la presión de crecimiento de la capa absorbente del dispositivo inorgánico.

Se sintetizó el óxido de grafeno empleando el método exfoliación mecánica y ultrasonido, se caracterizó comprobando la existencia del material con imágenes de alta resolución y el patrón de difracción de electrones correspondiente al óxido de grafeno, así mismo se sintetizaron las nanopartículas de plata asegurándonos el desarrollo del material con el patrón de difracción de la plata, el análisis químico e imágenes SEM que determinaron el tamaño de las nanopartículas menor a 10 nm.

Se logró integrar el polímero PTB7 con nanopartículas y con óxido de grafeno en soluciones separadas para depositarlas como capa activa de los dispositivos fotovoltaicos impurificados, esto se corroboró con la absorción obtenida para las diferentes soluciones mostrando un decremento del rendimiento óptico al impurificar la capa activa con los materiales.

La modificación de la capa activa en los dispositivos orgánicos fotovoltaicos, generó películas con buenas propiedades estructurales debido al incremento del factor de forma logrado al integrar los materiales en la capa activa, así mismo el tratamiento térmico y los depósitos siguientes a la capa activa modificaron el ancho de banda prohibido del dispositivo pasando de $E_g = 1.71 \text{ eV}$ a $E_g = 1.68 \text{ eV}$.

Se sintetizó el TiO_2 y se depositó como capa transportadora de electrones (ETL), obteniendo la fase anatasa comprobada con el patrón de difracción correspondiente, alcanzando un espesor de 40 nm sobre el sustrato FTO, lo cual se

pudo corroborar con la técnica de corte por enfoque de haz ionico (Focus Ion Beam) e imágenes SEM de alta resolución, la cual nos mostró un espesor de las diferentes películas depositadas para el desarrollo del dispositivo fotovoltaico.

El incremento de la presión en los dispositivos inorgánicos fotovoltaicos, nos generó películas de CdTe con buenas propiedades ópticas y estructurales, alcanzando un $E_g = 1.456 \text{ eV}$, el cual es muy cercano al reportado en la literatura $E_g = 1.45 \text{ eV}$.

Finalmente logramos caracterizar cada uno de los depósitos fotovoltaicos desarrollados mediante un simulador solar en condiciones AM 1.5 y eficiencia cuántica para conocer el rendimiento eléctrico y óptico de los dispositivos, logrando identificar la capacidad de conversión de energía solar, logrando una eficiencia $\eta = 2.3 \%$ para dispositivos orgánicos y $\eta = 10.6 \%$ para dispositivos inorgánicos.

Por ultimo estos resultados adquiridos con las diferentes modificaciones realizadas en cada una de los experimentos nos proporcionó información relevante para determinar las mejores condiciones de depósito de los materiales con el fin de lograr alcanzar el mayor rendimiento de conversión de energía de los dispositivos y así mostrar las ventajas y desventajas del desarrollo de dispositivos fotovoltaicos en laboratorio.

Capítulo 6 (Referencias)

1. L.A. Hegedus, Handbook of Photovoltaics Science and Engineering, (2011) 14 – 25.
2. S. Das, J. K. Keum, J. F. Browning, G. Gu, B. Yang, O. Dyck, C. Do, W. Chen, J. Chen, I. N. Ivanov, K. Hong, A. J. Rondinone, P. C. Joshi, D. B. Geohegan, G. Duscher, K. Xiao, Nanoscale 7 (2015) 15576 – 15583.
3. Y. Ho, P. Ho, H. Lee, S. Chang, Y. Hong, C. Lin, Solar Energy Materials and Solar Cells 132 (2015) 570 – 577.
4. W. Yu, L. Huang, D. Yang, P. Fu, L. Zhou, J. Zhang, C. Li, Journal of Materials Chemistry A 3 (2015) 10660 – 10665.
5. Nanoparticles: From Theory to Application, Edited by Günter Schmid (2004) 11 – 425.
6. AI-based Energetic Nanomaterials, Design, Manufacturing, Properties and Applications, Carole Rossi (2015) 1 – 133.
7. Graphene New Trends and Developments, Farzad Ebrahimi (2015) 1 – 235.
8. Renewables 2014 Global Status Report (© 2014) 21.
9. BP Statistical Review of World Energy (© 2018) 4 – 56.
10. Global Market Outlook for Photovoltaics 2014-2018, European Photovoltaic Industry Association (EPIA) (© 2014) 20.
11. Organic and Hybrid Solar Cells, Hui Huang (2014) 1 – 330.
12. Advances in Crystalline Silicon Solar Cell Technology for Industrial Mass Production NPG Asia Materials 2, Saga T. (2010) 96–102.
13. www.nrel.gov (© 2018).
14. J. C. Bernède, Chile Chemistry Society vol 3 (2008) 1549 – 1564.

15. <http://www.bancomundial.org> (© 2018).
- 16.. Perspectivas de energías renovables 2016 – 2030 (México, SENER 2018) 1 – 132.
17. <http://solargis.info> (© 2014 GeoModel Solar).
18. Guillermo Iván García Alvarado, S. M Thesis (2015) 1 – 70.
19. W.-Q. Cao, X.-X. Wang, J. Yuan, W.-Z. Wang, M.-S. Cao, Temperature dependent microwave absorption of ultrathin graphene composites, Journal of Materials Chemistry C, 3 (2015) 10017-10022
20. P. Peumans, S. R. Forrest, Applied Physics Letter 79 (2001) 126.
21. U. Mehmood, A. Al-Ahmed, I. A. Hussein, Renewable and Sustainable Energy Reviews 57 (2016) 550 – 561.
22. H. S. Noh, E. H. Cho, H. M. Kim, Y. D. Han, J. Joo, Organic Electronics 14 (2013) 278 – 285.
23. L. Y. Lu, L. P. Yu, Advanced Materials 26 (2014) 4413 – 4430.
- 24 D. Bonnet, H. Rabenhorst, New results on the development of a thin film p-CdTe /n-Cds heterojunction solar cell, Proc. 9th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (Silver Springs, MD, May 1972), 129 – 131, IEEE, New York (1972).
- 25 X.Wu, J Keane, R. Dhere, C. DeHart, D. Albin, A. Duda, T, Gessert, S. Asher, D. Levi and P. Sheldon, in 17th EPSEC (IEEE Press, Munich, Germany, 2001), 22 – 26.
- 26 Lawrence L. Kazmerski, Electron Spectroscopy and Related Phenomena 150 (2006) 105 – 130.
- 27 <http://www.firstsolar.com/en/about-us/research>
- 28 Xavier Mathew, José S. Cruz, David R. Coronado, Aduljay R. Millán, Gildardo C. Segura, Erik R. Morales, Omar S. Martínez, Christian C. Garcia, Eduardo P. Landa, Solar Energy 86 (2012) 1023 – 1028.

- 29 K. M. Garadkar, S. J. Pawar, P. P. Hankare, A. A. Patil, Journal of Alloys and Compounds 491 (2010) 77 – 80.
- 30 Alvin D. Compann, Akhlesh Gupta, Sunghyun Lee, Shanli Wang, Jeniffer Drayton, Solar Energy 77 (2004) 815 – 822.
- 31 B. V. Rajendra, Dhananjaya Kekuda, Mater Electron 23 (2012) 1805 – 1808.
- 32 N. Romeo, A. Bosio, A Romeo, Solar Energy Materials & Solar Cells 94 (2010) 2 – 7.
- 33 Srilatha Bapanapalli, Christos S. Ferekides, Don L. Morel, Yun L. Chiou, Thin Film Solar Cell With Zinc Stannate Buffer Layer (2005) 3 – 16.
- 34 [Becquerel AE](#). Comptes Rendus de L'Academie des Sciences 9 (1839) 145 – 149.
- 35 [Adams WG](#), [Day RE](#). Proceedings of the Royal Society, London A25 (1877), 113.
- 36 [Fritts CE](#). American J. of Science 26 (1883), 465.
- 37 [Grondahl LO](#). Review of Modern Physics 5 (1933), 141.
- 38 [Bergmann L](#). Uber eine neue Selen- Sperrschicht Photozelle. Physikalische Zeitschrift 32 (1931), 286.
39. C. H. Henry. Journal of Applied Physics 51 (1980) 4494.
40. Eulises Regalado Pérez, Estudio del Proceso de Activación de Hetero-Unión en Celdas Solares de CdTe/CdS (2012) 5 – 26.
41. <http://www.pvlighthouse.com.au> (© 2018).
42. <http://www.astm.org> (© 2018).
43. S. M. Zse, Kwok K. NG, Physics of Semiconductor Devices, Third Edition (2007) 7 – 187.

44. Charles Kittel, Introduction to Solid State Physics, John Wiley & Sons, Inc (1953) 273 – 300.
45. Al Turkestani, Mohammed K, BSc, MSc, CdTe Solar Cells: Key Layers and Electrical Effects (2010) 13 – 41.
46. Z. He, B. Xiao, F. Liu, H. Wu, Y. Yang, S. Xiao, C. Wang, T. P. Russell, Y. Cao, Nature Photonics 9 (2015) 174 – 179.
47. Er-Jia Guo, H. Guo, H. Lu, K. Jin, Meng He, G. Yang, Applied Physics 98 (2011), 011905.
48. Y. T. Cheng, J. J. Ho, C. k. Wang, W. Lee, C. C. Lu, B. S. Yau, J. L. Nain, S. H. Chang, C. C. Chang, K. L. Wang, Applied Surface Science 256 (2010) 7606 – 7611.
49. H. Liu, V. Avrutin, N. Izyumskaya, Ü. Özgür, H. Morkoc, Superlattices and Microstructures 48 (2010) 458 – 484.
50. E. Fortunato, D. Ginley, H. Hosono and D. C. Paine, MRS BULLETIN 32 (2007) 242 – 247.
51. Y. T. Cheng, J. J. Ho, C. K. Wang, W. Lee, C. C. Lu, B. S. Yau, J. L. Nain, S. H. Chang, C. C. Chang, K. L. Wang, Applied Surface Science 256 (2010) 7606 – 7611.
52. S. M. Ho, Asian Journal of Chemistry 28 (2016) 469 – 472.
53. W. C. Tien, A. K. Chu, Solar Energy Materials and Solar Cells 120 (2013) 18 – 22.
54. *D. Aherne, D.M. Ledwith, M. Gara, J.M. Kelly, Advanced Functional Materials 18 (2008) 2005–2016.
55. Z. Ma, Z. Li, K. Liu, C. Ye, V. J. Sorger, Nanophotonics 4 (2015) 198 – 213.
56. H. Liu, V. Avrutin, N. Izyumskaya, Ü. Özgür, H. Morkoç, Superlattices and Microstructures 48 (2010) 458 – 584.

57. F. M. Mont, J. K. Kim, M. F. Schubert, E. F. Schubert, R. W. Siegel, *Applied Physics* 103 (2008) 083120.
58. Y. Huang, Q. Shang, D. Wang, S. Yang, H. Guan, Q. Lu, S. C. Tsang, *Applied Catalysis B: Environmental* 187 (2016) 59 – 66.
59. J.Y. Kim, S.H. Kim, H.H. Lee, K. Lee, W. Ma, X. Gong, *Advanced Materials* 18 (2006) 572.
60. C. Waldauf, M. Morana, P. Denk, P. Schilinsky, K. Coakley, S.A. Choulis, *Applied Physics Letters* 89 (2006), 233517.
61. Z. He, C. Zhong, S. Su, M. Xu, H. Wu, Y. Cao, *Nature Photonics* 6 (2012) 591 – 595.
- 62 Y. Kaneko, K. Kiriishi, J. Qiu, S. Fujii, H. Katura, Y. Nishioka, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 620 (2015) 45 – 52.
- 63.C. Chen, Y. Zhai, F. Li, G. Tue, *Journal of Power Sources* 298 (2015) 259 – 268.
64. Y. J. Lee, B. I. Adkison, L. Xu, A. A. Kramer, J. W. P. Hsu, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 144 (2016) 592 – 599.
65. M. Köhler, W. Fritzsche, *Nanotechnology* (2004), ISBN 3-527-30750-8.
66. M. J. Ellenbecker, C. Su-Jung Tsai, *Engineered Nanoparticles* (2015).
67. W. S. Jahng, A. H. Francis, H. Moon, J. I. Nanos, and M. D. Curtis, *Appl. Phys.* 88 (2006), 093504.
68. D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielwaski & R. S. Ruoff, *Chemical Society Reviews* 39 (2010) 228 – 240.
- 69, *Thin Film Solar Cells Fabrication, Characterization and Applications*, Edited by J. Poortmans and V. Arkhipov, IMEC, Leuven, Belgium. John Wiley & Sons, Ltd (2006) 277 – 314.

70. S. Kumazawa, S. Shibutani, T. Nishio, T. Aramoto, H. Higuchi, T. Arita, A. Hanafusa, K. Omura, M. Murozono, H. Takakura, *Solar Energy Materials and Solar Cell* 49 (1997) 205 – 212.
71. K. L. Chopra and S. R. Das, *Thin Film Solar Cells*, Plenum Press, New York (1983).
72. S. J. Fonash, *Solar Cell Device Physics*, Academic Press, New York (1977).
73. I. Mohanty, C. K. Routray, U. P. Singh, *Thin Solid Film* 527 (2013) 147 – 150.
74. N. R. Paudel, Y. Yan, *Thin Solid Films* (2013) Article in Press.
75. J. Han, C. Liao, T. Jiang, C. Spanheimer, G. Haindl, G. Fu, V. Krishnakumar, K. Zhao, A. Klein, W. Jaegermann. *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 5285 – 5289.
76. N. Romeo, A. Bosio, R. Tedeschi, V. Canevari, 2000b, *Master. Chem. Phys.* 66, 201 – 206.
77. Johnson, D.R. *Thin Solid Films* (2000) 321 – 326.
78. A. D. Compaan, A.Gupta, S. Lee, S. Wang, J. Drayton, *Solar Energy* 77 (2004) 815 – 822.
- 79 A. Rios-Flores, O. Arés, J. M. Camacho, V. Rejon, J. L. Peña, *Solar Energy* 86 (2012) 780 – 785.
- 80 N. Romeo, A. Bosio and A. Romeo, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 94 (2010) 2 – 7.
81. D. C. Marcano, D. V. Kosynkin, J. M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L. B. Alemany, W. Lu and J. M. Tour, *ACS Nano* vol 4 (2010) 4806 – 4814.
82. V. Eswaraiah, K. R. Paton, C. Backes, A. Harvey, R. J. Smith, J. McCauley, J. N. Coleman, *Nanoscale* (2014) 1 – 22.

- 83 M. G. Guzmán, J. Dille, S. Godet, *International Journal of Chemical and Biomolecular Engineering* 2 (2009) 104 – 111.
84. V. C. Martínez Rojas, L. Matejova, A. López Millan, G. J. F. Cruz, J. L. Solís Veliz, M. M. Gómez León, *Revista Sociedad de Química de Perú* 81 (2015) 201 – 211.
85. C. Sima, W. Waldhauser, J. Lackner, M. Kahn, I. Nicolae, C. Viespe, C. Grigoriu, A. Manea, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 9 (2007) 1446 – 1449.
86. Marta Rosel Pérez Morales, PhD. Thesis (2005) 1 – 320.

Anexo 1 (Publicaciones)

#	Actividad realizada	Fecha	Lugar
1	Presentación "Influence of Ag Nanoparticles Concentration on the Properties of FTO / TiO ₂ / PTB7:PC ₇₀ BM / MoO ₃ Device"	30 / 11 / 2017	Boston, Massachusetts, USA
2	Presentación "Desarrollo de dispositivos orgánicos fotovoltaicos modificados con nanomateriales"	30 / 03 / 2018	Querétaro, Qro, México
3	Presentación "Influence of Ag nanoparticles and graphene oxide concentration on the properties of FTO / TiO ₂ / PTB7:PC ₇₀ BM / MoO ₃ device"	5 / 4 / 2018	Phoenix, Arizona, USA
4	Presentación "Influence of graphene oxide concentration on the properties of FTO / TiO ₂ / PTB7:PC ₇₀ BM / MoO ₃ device"	22 / 08 / 2019	Cancún Qroo. México



CdTe/CdS solar cells with CdTe grown at low vacuum



G.I. García-Alvarado^{a, b}, F. de Moure-Flores^a, S.A. Mayén-Hernández^a, D. Santos-Cruz^a,
E.M. Rivera-Muñoz^b, G.S. Contreras-Puente^c, M. Pal^d, J. Santos-Cruz^{a, *}

^a Facultad de Química, Materiales-Energía, Universidad Autónoma de Querétaro, C.P. 76010, Qro., Mexico

^b Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, UNAM, Apdo. Postal 0-1010, Querétaro, Qro., 76000, Mexico

^c Escuela Superior de Física y Matemáticas Del Instituto Politécnico Nacional, México, D.F., 07738, Mexico

^d Instituto de Física, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Apdo. Postal J4B, Puebla, Pue., 72570, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 26 February 2017

Received in revised form

13 May 2017

Accepted 15 May 2017

Available online 16 May 2017

Keywords:

CdTe/CdS solar cells

10.4% efficiency

CSS

Low vacuum deposition

ABSTRACT

CdTe thin films were grown on FTO/CdS substrate using a close space sublimation technique. The temperature of CdTe source was kept constant at 650 °C while the substrate temperature was varied from 500 °C to 580 °C under a constant pressure of 10⁻² Torr. Subsequently, the films were activated in the atmosphere of CdCl₂ vapor at different temperatures from 390 °C to 410 °C for 10 min. After the pressure of CdTe were explored of vacuum, 0.3, 0.5, 1 and 3 Torr. It was found that CdTe grown at 3 Torr exhibited 10.6% of efficiency, and approximately 80% of QE. The XRD analysis showed that the crystalline phase is cubic with preferential orientation in (111) plane. In the present work, we have demonstrated that it is possible to obtain device efficiencies above 10% with a chamber pressure of 3 Torr during CdTe film deposition and without using commonly utilized atmospheres, such as He-O₂ or Ar-O₂ for the CdTe growth and device activation. The present work contributes significantly in the development of low cost and highly efficient CdTe/CdS solar cells fabricated under low vacuum.

© 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Renewable energy is a topic of great interest nowadays in order to compensate the energy production from the non-renewable energy sources such as fossil fuels and petroleum deposits. Among renewable energy sources, solar energy is undoubtedly a never-ending renewable power source free from environmental contamination and free of cost. During past two decades, photovoltaic technology (PV) has experienced a large number of improvements from one generation to another. The first generation represents the multijunction solar cells with 46% efficiency as reported by Fraunhofer ISE/SOLITEC, the second generation solar cells are the crystalline silicon having 27.6% as recorded by Amonix. Thin film solar cells and amorphous silicon are third generation with CdS/CdTe solar cells reaching a power conversion efficiency of 22.1% as demonstrated by First Solar [Ref] and 23.3% for CIGS by NREL [1]. Finally, the fourth generation are the emerging PV with the Perovskite reaching 22.1% efficiency as recorded by KRICT. Among the thin film solar cells, CdTe is the first low-cost PV

technology because of its near optimum direct band gap of 1.5 eV, high absorption coefficient and good chemical stability. A promising system based on the CdS/CdTe heterostructure can reach an efficiency of around 30% as predicted by theoretical calculations [2,3]. Recently, a lab scale device efficiency based on CdTe technology has attained a laboratory efficiency as high as 21.5%. Typically, CdTe solar cells are constituted on commercially available TEC 15 FTO (fluorine doped tin oxide) on glass substrates with a sheet resistance of FTO layer 15 Ω/□. The conducting layer is generally deposited by spray pyrolysis [2–5]. A buffer layer of CdS is typically grown by chemical bath deposition (CBD) technique [6,7] over FTO coated substrate followed by the deposition of CdTe absorber layer on CdS by close space sublimation technique [6,7,13–16]. After subjecting to CdCl₂ treatment, and surface etching, a back-metal contact was formed to complete the full device structure; glass/FTO/CdS/CdTe/back metal contact. The chemical bath deposition (CBD) technique is very attractive due to its feasibility for cost-effective large area deposition at low cost [17–19] while the CSS technique requires a system of high vacuum, which increases the production cost of CdTe films. A great variety of growth techniques has been explored, including sputtering [9], electrodeposition [10], chemical Bath Deposition [11], Bridgman-based melt growth [12] and Close Space Sublimation [7]. Additionally, effect of film

* Corresponding author.

E-mail address: jsantos@uaq.edu.mx (J. Santos-Cruz).

thickness on device performance has been explored by varying the CdTe thickness from 1 to 12 μm , and the best results were obtained for thickness of 1–8 μm in the case of the absorber material and 75–145 nm for the buffer material [8–12]. Regarding activation and growth atmospheres, the most common activation method comprises thermal annealing with CdCl_2 or MgCl_2 at 380–420 °C [20–27]. The most common growth atmospheres are the He:O₂ and Ar:O₂ [24–32] while the commonly used TCO materials are indium tin oxide (ITO), tin oxide doped with Fluorine ($\text{SnO}_2:\text{F}$), indium oxide (In_2O_3), zinc oxide (ZnO), cadmium and zinc stannate (Cd_2SnO_4 , CTO and ZnSnO_3 , ZTO respectively). Although substantial studies have been carried on device performance and stability, a further improvement in electrical and optical properties leading to a marked decrease in resistivity and robustness is highly desirable [33–36]. These high efficiencies have been achieved only by controlling the density of defects in both films type n-p, as consequence the solar cell is not economic in its production [37–50]. Highly efficient CdTe/CdS solar cells have been achieved by controlling the defect density in p type and n-type layers fabricated by physical vapor deposition under high vacuum which increases the production cost. The present study focused on the improvement in photoelectron conversion efficiency by increasing the growth pressure during CdTe deposition and without using special atmosphere during growth and activation process. In order to avoid a high vacuum system, we increase the growth pressure for CdTe films deposition and the efficiency of the devices increases linearly as the pressure increases in the chamber growth.

2. Experimental method

CdTe/CdS solar cells were processed in the superstrate configuration. CdS films were deposited on a commercial $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{glass}$ substrates by CBD at 90 °C. The reaction solution was prepared by mixing 0.033 M cadmium acetate, 0.01 M ammonium acetate, 13 mL of ammonium hydroxide and 0.04 M thiourea [51]. Deionized water was used for the preparation of solutions (18 M Ω). The growth time was adjusted to obtain CdS films of 90 nm in thickness. After deposition, CdS films were rinsed with deionized water in ultrasonic bath for 5 min and dried under nitrogen flow. Then, a CdS/ $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{glass}$ substrate was loaded into the CSS system. The

material source was CdTe powder of 99.99% in purity (Sigma Aldrich). The temperature of CdTe target was 650 °C and the substrate temperature was varied from 500 to 580 °C. The distance between the target and the substrate was 0.15 cm and the growth time was 8 min. The background pressure in the deposition system was varied from 10^{-2} –3 Torr. In order to explore the effect of pressure on the growth of CdTe under near atmospheric conditions, a set of CdTe films were grown in the range of 10^{-2} to 3 Torr; the other parameters in the device process were kept constant. For these conditions a CdTe film with 8–10 μm in thickness was obtained. The heterostructures were exposed to CdCl_2 vapor for 10 min at 390–410 °C. After annealing in CdCl_2 , the solar cells were rinsed in hot-methanol in order to remove excess CdCl_2 . The metallic back contact of Cu(6 nm)/Au(30 nm) was evaporated onto the absorber CdTe layer and annealed at 150 °C in air. This step is important because in this step the Cu diffuses into the CdTe film.

The structural characterization of the CdTe/CdS thin films was carried out by X-Ray Diffraction (XRD) measurements using a RIGAKU Ultima IV diffractometer with a copper wavelength of (1.54 Å). Elemental analysis was conducted on a QUANTAX, energy dispersive spectroscopy (EDS) (Bruker system). The thickness was measured on a Sloan Dektak II profilometer. A FEI NOVA Nano SEM scanning electron microscopy (SEM) was employed to characterize the morphological features of the samples. The Quantum Efficiency (QE) was measured on a QEPVI-b system and finally Current Density-Voltage curves (J-V) were obtained on a solar simulator made in laboratory with a calibrated reference solar cell and meter 91150-KG5 and 91150 V, Newport respectively.

3. Results and discussion

Fig. 1 a) and b) shows the comparative current-voltage curve of CdS/CdTe solar cells, the J-V graphs were measured under AM1.5 (standard 100 mW/cm²) calibrated illumination. A systematic study was carried out; first the CdTe was grown by CSS technique at the maximum pressure reached by our mechanical pump (1×10^{-2} Torr) and without any atmosphere of O₂:Ar or O₂:He. Then 5 devices were grown under the same condition of pressure (1×10^{-2} Torr) and were subsequently activated by CdCl_2 vapor treatment at five different temperatures of 370 °C, 380 °C, 390 °C, 400 °C, 410 °C,

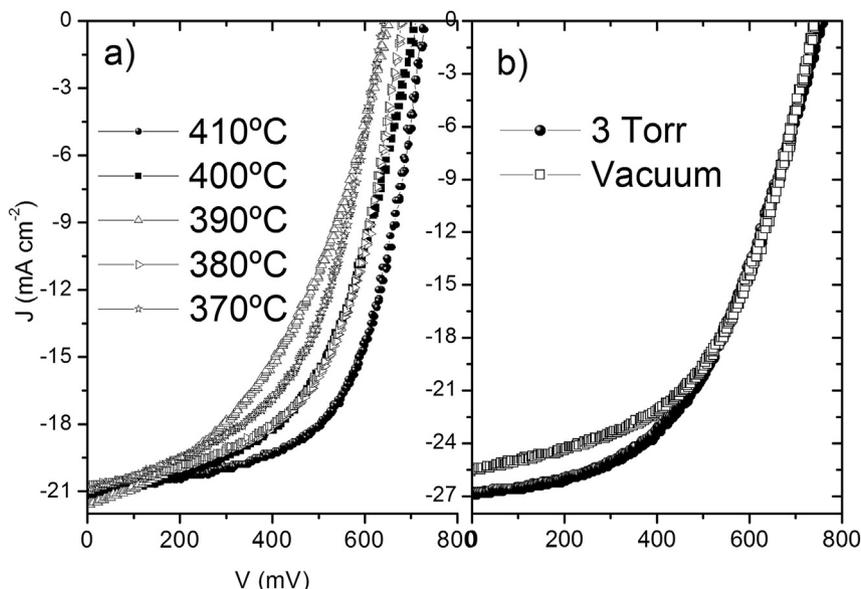


Fig. 1. Current density-voltage curves of CdS/CdTe solar cells, a) activation temperature and b) grown at vacuum and 3 Torr respectively.

Table 1

Electrical properties as a function of temperature during the thermal treatment in CdCl₂ vapors.

Cell	V _{oc} (mV)	J _{sc} (mA/cm ²)	R _s (Ω-cm ²)	R _{sh} (Ω-cm ²)	FF (%)	η (%)
AT410	730.0	21.0	6.12	441.11	61	9.3520
AT400	712.9	21.3	11.40	252.82	52.4	7.9593
AT390	651.9	21.6	15.48	169.91	44.2	6.2350
AT380	683.6	20.8	7.24	286.19	56.3	8.0081
AT370	637.2	20.9	7.16	182.52	52.9	7.0524

Table 2

Results of current-voltage curves of CdS/CdTe solar cells, grown at different chamber pressure.

Cell	V _{oc} (mV)	J _{sc} (mA/cm ²)	R _s (Ωcm ²)	R _{sh} (Ωcm ²)	FF (%)	η (%)
CdTe-vacuum	730	21.0	6.12	441	60.1	9.30
0.3	740	24.8	9.14	172	51.8	9.49
0.5	747	25.5	11.35	207	52.3	9.96
1	757	25.1	9.12	233	53.6	10.1
CdTe-3 Torr	762	27.5	11.13	358	50.45	10.6

400 °C and 410 °C, for 10 min. The J-V characteristics are shown in Table 1, and the curves are displayed in Fig. 1 a). As the activation temperature in CdCl₂ vapors increases, the open circuit voltage increases (V_{oc}) from 637.2 to 730 mV and the short circuit current density (J_{sc}) increases slightly from 20.8 to 21.3 mA cm⁻². At the same time, the fill factor (FF) increases as a function of activation temperature from 52.4 to 61%, and the efficiency (η) gradually increases from 6.23 to 9.3% as shown in Table 1 and Fig. 1 a). The increase of V_{oc}, J_{sc}, FF and η is due to the increased annealing temperature during CdCl₂ activation process. The higher temperature favors the diffusion of chlorine in the grain boundaries and densify the material. Therefore, larger grains are formed and holes between grain boundaries are reduced; similar results were also reported in the literature [23–46].

According to the obtained results, it has been decided to work with a temperature of 410 °C for CdCl₂ activation because this condition gives the maximum efficiency. Therefore, in the next experimental set-up, the pressure inside the reaction chamber was varied under otherwise similar experimental conditions. Fig. 1 b) displays the solar cells grown at maximum mechanical vacuum (10⁻² Torr; vacuum) and 3 Torr respectively. Both the V_{oc} and J_{sc} are found to increase with increasing CdTe pressure growth. The conversion efficiency of the CdTe-vacuum device was 9.30% while the CdTe-3 Torr has an efficiency of 10.6%. The growth pressure of the CdTe absorber film grown by CSS plays an important role in the processing of CdS/CdTe solar cells; the reduction of vacuum level leads to an improvement in the efficiency of the CdS/CdTe device. This suggests that the growth pressure of the CdTe film deposited by CSS technique is an important parameter in the performance of CdS/CdTe solar cells.

As the activation temperature increases in CdCl₂ vapors, increase the voltage in open circuit (V_{oc}) of 637.2–730 mV respectively and the current density in shorth circuit (J_{sc}) increase lightly of 20.8–21.3 mA cm⁻² respectively, the fill factor decreases to 60.1 to 50.45%. The increase of V_{oc} and J_{sc} is due to the annealed temperature process in a CdCl₂ activation process, the annealed temperature in an CdCl₂ vapor atmosphere favors the diffusion of chlorine in a grain boundaries and densify the material, the grain is reduced and avoid the holes between boundaries, similar results were reported in the literature [41–51].

Table 2 summarizes the J-V results of the CdTe/CdS solar cells developed at different pressures. The open circuit voltage increases from 730 to 762 mV as the pressure in growth chamber increases

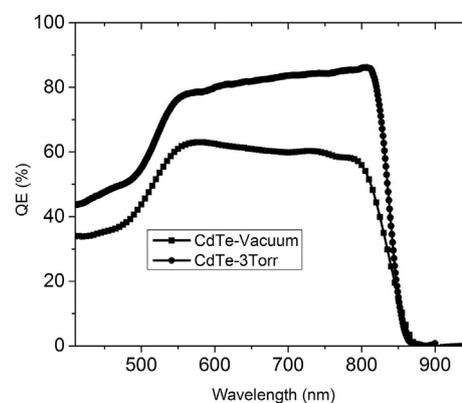


Fig. 2. QE curves of CdS/CdTe solar cells, grown at vacuum and 3 Torr respectively.

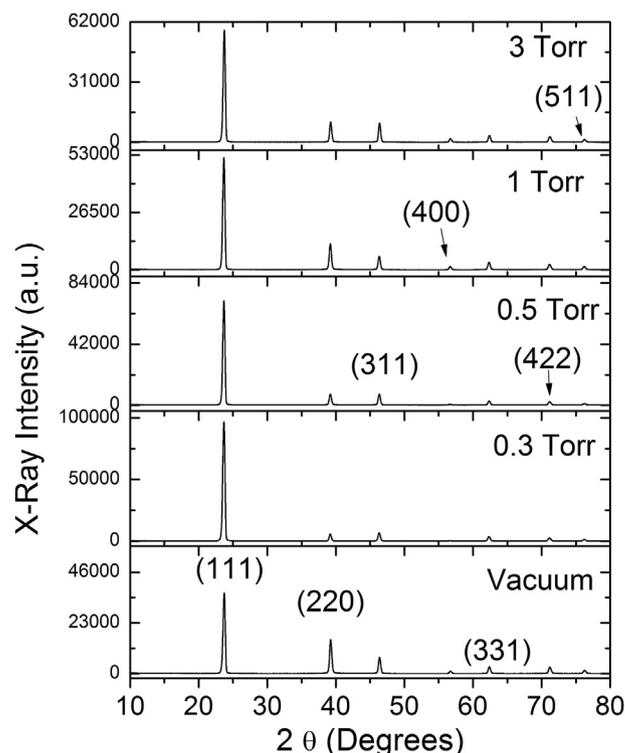


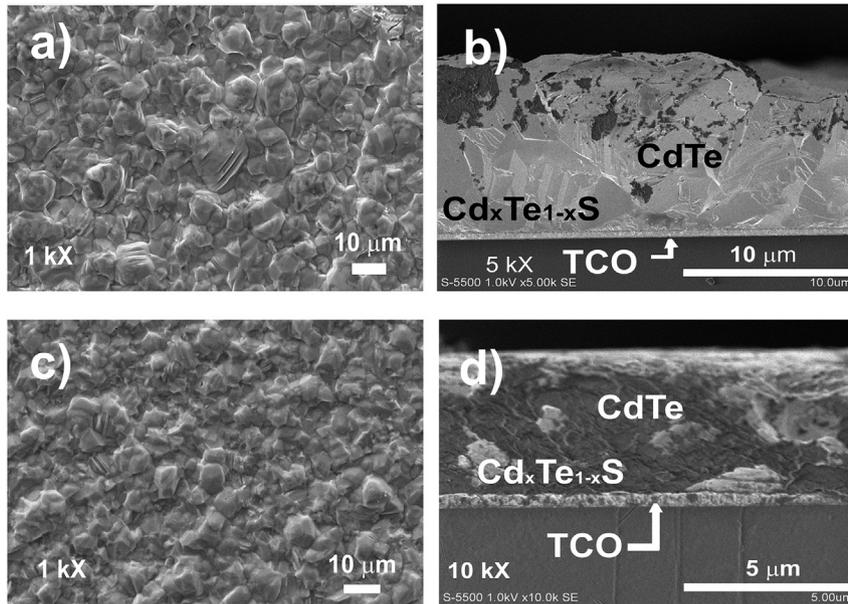
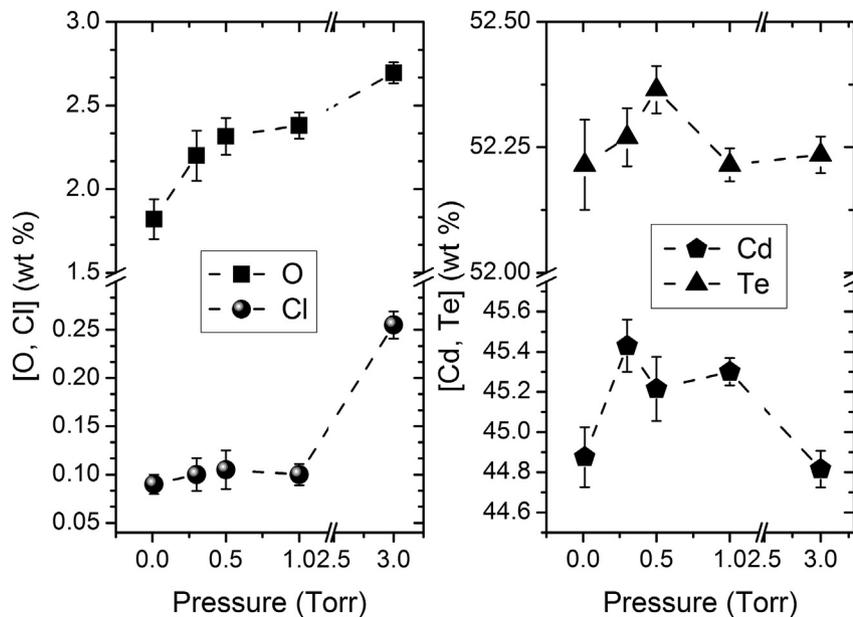
Fig. 3. XRD results of cubic phase of CdTe films, grown at vacuum to 3 Torr respectively.

from 10⁻²–10³ Torr; the short circuit current density increases from 21 to 27.5 mA cm⁻², series resistance (R_s) increases from 6.12 to 11.3 Ωcm² and shunt resistance (R_{sh}) decreases from 441 to 358 Ωcm², the fill factor decreases from 60.1 to 50.45% and efficiency (η) increases from 9.3 to 10.6% (see Table 2). Both the V_{oc} and J_{sc} are increased with pressure. The series resistance (R_s) is also found to increase as a function of the pressure. The shunt resistance (R_{sh}) is highest for vacuum cell and after that it has been diminished to 172 Ωcm² at 0.3 Torr followed by an increment up to 358 Ωcm² at 3 Torr. It is well known that in order to achieve a better device performance, the series resistance is necessary to have a larger value close to infinity while the shunt resistance should be close to zero. In our case, the R_s increases and R_{sh} decreases with pressure while the FF decreases. The decrease in FF can be associated with the surface oxidation of CdTe while deposited at low vacuum (3 torr). Therefore, to increase the device efficiency developed at higher pressure,

Table 3

Structural parameter of CdTe as the FWHM, crystallite size, dislocation density and microstrain, grown at different pressures respectively.

Cell	FWHM $\times 10^{-3}$ (rad)	Crystallite size (nm)	Dislocation density $\times 10^{15}$ (lines/m ²)	Microstrain $\times 10^{-3}$
CdTe-vacuum	5.57	26	1.48	6.64
0.3	5.58	34	0.82	6.66
0.5	5.38	36	0.77	6.42
1	5.44	35	0.78	6.49
CdTe-3 Torr	5.98	39	0.64	7.12

**Fig. 4.** SEM images of surface of CdTe films, grown at a) vacuum and b) 3 Torr, respectively.**Fig. 5.** EDS analysis of the surface of CdTe after activation treatment in chlorine atmosphere.

it is important to employ a chemical attack on CdTe layer in order to remove the oxide compounds, thereby yielding a higher efficiency. Another way to improve the device performance is to put the effort in back contact. The improved short circuit density current and open circuit voltage (27.5 mA cm^{-2} and 762 mV), are achieved for

the maximum pressure of 10^3 Torr, that correspond to the highest efficiency of 10.6%. This efficiency could be increased quickly by the performance of a suitable back contact, and as a consequence the increase of the FF, the decrease of the R_S and the increase of the R_{Sh} .

The quantum efficiency (QE) of two devices grown at 10^{-2} Torr

and 10^3 Torr are shown in Fig. 2. The values varied in between 60 and 55% for $550 \text{ nm} < \lambda > 810 \text{ nm}$, with a drop-in QE as the wavelength increases for the CdTe-vacuum and 80–87% for $550 \text{ nm} < \lambda > 830 \text{ nm}$, with an increment in QE for the CdTe-3 Torr as the wavelength increases. This confirms that the CdTe film grown at a pressure of 3 Torr in the vacuum chamber has better efficiency, with higher quantum efficiency. The decrease of the quantum efficiency at 500 and 850 nm correspond to the band edge absorption of CdS and CdTe respectively. The difference in quantum efficiency below 500 nm on the CdS is due to a lower thickness of CdS for the CdTe-3 Torr device, this decrease could be attributed to a larger diffusion of the CdS within the CdTe film or evaporation of CdS during the growth of CdTe-3 Torr.

The XRD patterns of CdTe devices grown at 10^{-2} (vacuum), 0.3, 0.5, 1 and 3 Torr respectively are shown in Fig. 3. All the films are polycrystalline in nature, and the phase coincides very well with the diffraction pattern of cubic phase. It is important to observe that all patterns have seven diffraction peaks at 23.72° , 39.24° , 46.42° , 56.76° , 62.44° , 71.22° and 76.24° , which correspond to diffraction planes (111), (220), (311), (400), (331), (422) and (511) of cubic CdTe. The diffractions patterns exhibited a strong (111) preferred orientation. With the increase of chamber pressure, the intensity of (220) plane decreases while the intensity of (311) plane increases.

Similar phenomena has been observed in previous work [52,53], and is associated with an improvement of crystalline structure in both parallel and perpendicular directions to the substrate. It is also associated with the CdCl_2 vapor treatment, which dramatically changes the atomic ordering and densifies the material, leading to a recrystallization process through grain coalescence with different microstructures. It has been observed that the phase does not change with the increase of the pressure and the intensity increases as the growth pressure increase. The highest intensity was achieved for 0.3 Torr, then it decreases slightly, and the FWHM decreases as the pressure increase. The formation of other compound or oxides in CdTe was not observed under any condition of pressure and activation temperature.

The crystallite size was calculated from XRD patterns using the Scherrer formula: $D = 0.9\lambda/\beta\cos\theta_B$, where D is the crystallite size, λ is the wavelength (1.5406 Å), β is the full width at half maximum (FWHM) of the diffraction peak and θ_B is the Bragg angle [54]. The dislocation density and microstrain were calculated using formulas $\delta = n/D^2$ and $\epsilon = \beta\cot\theta_B/4$, respectively [55]. The value of n close to 1 indicates the minimum dislocation density. Structural parameter as the FWHM, crystallite size, dislocation density and microstrain are compiled in Table 3. The FWHM of CdTe layer in CdTe-vacuum and CdTe-3 Torr devices have a value of 5.57×10^{-3} to 5.98×10^{-3} rad, respectively. This indicates that the CdTe film grown at a chamber pressure of 3 Torr has a bigger grain size of 39 nm compared to 26 nm in the case of CdTe grown at 10^{-2} Torr. From Table 3 it can be observed that the dislocation density diminishes and microstrain increases by increasing the chamber pressure for CdTe-Vacuum and CdTe-3 Torr devices respectively.

The surface and cross-section morphology of CdTe-vacuum and CdTe-3 Torr devices is shown in Fig. 4 a), c) and b), c) respectively. Both images correspond to the photovoltaic heterostructures after heat treatment in CdCl_2 vapor. As can be seen, the surfaces are free of cracks or pinholes indicating the good quality of the films. At vacuum, the morphology is irregular with aggregates of sizes from 3 to 20 μm . At high pressure (3 Torr), the grains are more uniform and smaller. The annealing in CdCl_2 atmosphere re-crystallizes the CdTe layers and helps to density the structure by promoting the diffusion of CdS within CdTe to form a $\text{Cd}_x\text{Te}_{1-x}\text{S}$ interface, the cross-section images shown the interfaces, $\text{TCO-Cd}_x\text{Te}_{1-x}\text{S-CdTe}$ (Fig. 4 b) and d).

EDS analysis was performed on the surface of the CdTe after

activation treatment in chlorine atmosphere. The results are shown in Fig. 5, along with the standard deviation values. The oxygen content increases as a function of the growth pressure from 1.82 to 2.695 wt%. The chlorine content also increases as a function of the growth pressure from 0.09 to 0.255 wt%. The percentage of cadmium varied from 44.87 to 45.43 wt%, having a maximum for 0.3 Torr. The tellurium varied from 52.215 to 52.36 wt%, with a maximum for the pressure of 0.5 Torr, then decreases as the pressure increases. It is important to mention that it contains an excess of tellurium in all cases. Similar observation has also been reported by other authors [7,18–23].

4. Conclusion

Efficiency of the device Cu-Au/CdTe/CdS/FTO was studied as a function of the pressure for the CdTe film grown by CSS technique. At a pressure of 3 Torr, the device showed the highest efficiency of 10.6% and QE efficiency in the order of 80%. In addition, it was shown that the employment of special atmosphere such as He:O_2 or Ar:O_2 could be avoided during the growth and activation process of CdTe thin film. The present work demonstrated that the fabrication of CdS/CdTe device using our methodology is cheaper and yields competitive efficiencies.

Acknowledgments

The authors also acknowledge financial support for works from CONACYT for project CB154787 for the financial support and FONDO SECTORIAL CONACYT-SENER-SUSTENTABILIDAD ENERGÉTICA through CeMIE-sol (PY-207450/37), “Development of new photovoltaic devices and semi-superconductor materials”. And CeMIE-Sol PY-207450/25.

References

- [1] <https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png>, consulted in May 08, 2017.
- [2] L.A. Hegeudus, *Handbook of Photovoltaics Science and Engineering*, 2011, pp. 14–25.
- [3] H.P. Mahabaduge, W.L. Rance, J.M. Burst, M.O. Reese, D.M. Meysing, C.A. Wolden, J. Li, J.D. Beach, T.A. Gessert, W.K. Metzger, S. Garner, T.M. Barnes, *Appl. Phys. Lett.* 106 (13) (2015) 133501.
- [4] M.O. Reese, C.L. Perkins, J.M. Burst, S. Farrell, T.M. Barnes, S.W. Johnston, D. Kuciauskas, T.A. Gessert, W.K. Metzger, *J. Appl. Phys.* 118 (2015) 155305.
- [5] L. Kranz, C. Gretener, J. Perrenoud, D. Jaeger, S.A. Stephan, R. Gerstl, Schmitt, S. Buecheler, A.N. Tiwari, *Adv. Energy Mater.* 4 (2014) 1301400.
- [6] J. Santos Cruz, R. Castanedo Pérez, G. Torres Delgado, O. Zelaya Angel, *Thin Solid Films* 518 (2010) 1791–1795.
- [7] X. Mathew, J. Santos-Cruz, R.D. Coronado, R.A. Millán, C.S. Segura, R.M. Morales, S.O. Martínez, C.C. García, P.E. Landa, *Sol. Energy* 86 (2012) 1023–1028.
- [8] X.Wu, J. Keane, R. Dhere, C. DeHart, D. Albin, A. Duda, T. Gessert, S. Asher, D. Levi and P. Sheldon, in 17th EPSEC (IEEE Press, Munich, Germany, 2001), 22–26.
- [9] Alvin D. Compann, Akhlesh Gupta, Sunghyun Lee, Shanli Wang, Jeniffer Drayton, *Sol. Energy* 77 (2004) 815–822.
- [10] Kailin Chi, Qian Li, Xianwei Meng, Li Liu, Dong Ding, Haibin Yang, Wuyou Fu, *Mater. Lett.* 194 (2017) 78–80.
- [11] K.M. Garadkar, S.J. Pawar, P.P. Hankare, A.A. Patil, *J. Alloys Compd.* 491 (2010) 77–80, 148.
- [12] J.M. Burst, J.N. Duenow, D.S. Albin, E. Colegrove, M.O. Reese, J.A. Aguiar, C.S. Jiang, M.K. Patel, M.M. Al-Jassim, D. Kuciauskas, S. Swan, T. Ablekim, *Nat. Energy* 1 (2016) 16015.
- [13] S.M. Sze, K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*, John Willey & Sons, New Jersey, 2007.
- [14] S. Wook-Shin, G.L. Agawane, M. Gil-Gang, A.V. Moholkar, J.H. Moon, J. Kim-Hyeok, J. Yong-Lee, *J. Alloys Comp.* 526 (2012) 25–30.
- [15] I. Altin, I. Polat, E. Bacaksiz, M. Sökmen, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 4861–4865.
- [16] <http://investor.firstsolar.com/releasedetail.cfm?ReleaseID=895118>.
- [17] W. Zhang, X. Zeng, J. Lu, H. Chen, *Mat. Res. Bull.* 48 (10) (2013) 3843–3846.
- [18] F. de Moure-Flores, K.E. Nieto-Zepeda, A. Guillén-Cervantes, S. Gallardo, J.G. Quinones-Galván, A. Hernández-Hernández, M. Olvera-Amador, L. de la M. Zapata-Torres, Yu Kundriatsev, M. Meléndez-Lira, *J. Phys. Chem. Solids* 74 (2013) 611–615.

- [19] G. Leftheriotis, P. Yianoulis, D. Patrikios, *Thin Solid Films* 306 (1) (1997) 92–99.
- [20] H.M.M.N. Hennayaka, S.L. Ho, *Thin Solid Films* 548 (2013) 86–90.
- [21] A. Ichiboshi, M. Hongo, T. Akamine, T. Dobashi, T. Nakada, 18–19, *Sol. energy Mater. Sol. cells* 90 (2006) 3130–3135.
- [22] A. Nitta, K. Tanakab, Y. Maekawab, M. Kusabirakib, Aozasa, *Thin solid films* 384 (2001) 261–268.
- [23] D. Nithyaprakash, M. Ramamurthy, P. Thirunavukarasu, T. Balasubramaniam, J. Chandrasekaran, P. Maadeswaran, *J. Opto. Bio. Mat.* 1 (1) (2009) 42–51.
- [24] P. Roy, J.R. Ota, S.K. Srivastava, *Thin Solid Films* 515 (2006) 1912–1917.
- [25] S. Wang, X. Fu, G. Xia, J. Wang, J. Shao, Z. Fan, *Appl. Surf. Sci.* 252 (24) (2006) 8734–8737.
- [26] S. Wook-Shin, G.L. Agawane, M. Gil-Gang, A.V. Moholkar, J.H. Moon, J. Kim-Hyeok, J. Yong-Lee, *J. Alloys Comp.* 526 (2012) 25–30.
- [27] S. Yano, R. Schroeder, B. Ullrich, H. Sakai, *Thin Solid Films* 423 (2003) 273–276.
- [28] J. Liu, A. Wei, Y. Zhao, *J. All. Comp.* 588 (2014) 228–234.
- [29] D.H. Shin, J.H. Kim, S.T. Kim, I. Larin, E.A. Al-Ammar, B.T. Ahn, *Sol. Ener. Mat. Sol. Cells* 116 (2013) 76–82.
- [30] W. Witte, D. Hariskos, A. Eicke, R. Menner, O. Kiowsky, M. Powalla, *Thin Solid Films* 535 (2013) 180–183.
- [31] Z.Y. Zhong, E.S. Cho, S. Kwon, *J. Mat. Chem. Phys.* 135 (2012) 287–292.
- [32] P.D. Keir, C. Maddix, B.A. Baukol, J.F. Wager, B.L. Clark, D.A. Keszler, *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 6810–6815.
- [33] B.J. Ingram, G.B. Gonzalez, D.R. Kammler, M.I. Bertoni, T.O. Mason, *J. Electroceramics* 13 (2004) 167–175.
- [34] H. Hosono, *Thin Solid Films* 515 (2007) 6000–6014.
- [35] P.P. Edwards, A. Porch, M.O. Jones, D.V. Morgan, R.M. Perks, *J. R. Soc. Chem. Dalton Trans.* 2995–3002 (2004).
- [36] Marie-Isabelle Baraton., *MRS proceedings.*, 1209 (2009) 1209-P03-06.
- [37] E. Zrenner, *Nat. Phot.* 6 (2012) 344–345.
- [38] F. Haque, K.S. Rahman, M.A. Islam, M.J. Rashid, M. Akhtaruzzaman, M.M. Alam, Z.A. Alothman, K. Sopian, N. Amin, *Chalcog. Lett.* 11 (4) (2014) 189–197.
- [39] P. Chelvanathan, Y. Yusoff, F. Haque, M. Akhtaruzzaman, M.M. Alam, Z.A. Alothman, M.J. Rashid, K. Sopian, N. Amin, *Appl. Surf. Sci.* 334 (2015) 138–144.
- [40] R.A. Samara, I. Asaad, M. Salim, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 52 (3) (2010) 30301–30304.
- [41] B.P. Singh, V. Singh, R.C. Tyagi, T.P. Sharma, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 2233–2237.
- [42] X. Wu, F. Lai, L. Lin, J. Lv, B. Zhuang, Q. Yan, Z. Huang, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 6455–6460.
- [43] S.M.A. Durrani, A.M. Al-Shukri, A. Job, E.E. Khawaja, *Thin Solid Films* 379 (2000) 199–202.
- [44] B. Guzeldir, M. Saglam, A. Ates, *Acta Phys. Pol. A* 121 (1) (2012) 33–35.
- [45] A. Ates, B. Guzeldir, M. Saglam, *Mat. Sci. Semicond. Proc.* 14 (1) (2011).
- [46] M.A. Green, K. Emery, D.L. King, S. Igari, W. Warta, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 9 (2001) 287e93.
- [47] M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E.D. Dunlop, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 20 (2012) 606e14.
- [48] M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E.D. Dunlop, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 22 (2014) 701e10.
- [49] K.-J. Hsiao, J.R. Sites, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 20 (2012) 486e9.
- [50] C.H. Huang, W.J. Chuang, *Vacuum* 118 (2015) 32–374.
- [51] J. Santos Cruz, R. Castanedo Pérez, G. Torres Delgado, O. Zelaya Angel, *Thin Solid Films* 518 (2010) 1791–1795.
- [52] A. Salavei, I. Rimmaudo, F. Piccinelli, A. Romeo, *Thin Solid Film.* 535 (15) (2013) 1726.
- [53] Infante H., Gordillo G., *Surf. Rev. Lett.*, 9 (2202) 168.
- [54] D. Santos-Cruz, S.A. Mayén-Hernández, F. de Moure-Flores, J.S. Arias-Cerón, J. Santos-Cruz, *Mat. Sci. Semicond. Process.* 42 (2016) 383–389.
- [55] E. Campos-González, F. de Moure-Flores, L.E. Ramírez-Velázquez, K. Casallas-Moreno, A. Guillén-Cervantes, J. Santoyo-Salazar, G. Contreras-Puente, O. Zelaya-Angel, *Mat. Sci. Semicond. Process* 35 (2015) 144–148.